PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-290353

(43)Date of publication of application : 05.11.1993

(51)Int.CI. G11B 5/66

G11B 5/845

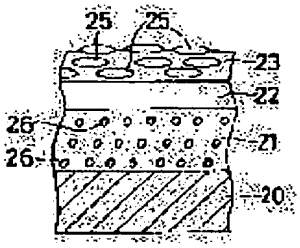
(21)Application number : 04-119750

(22)Date of filing : 13.04.1992

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(72)Inventor : SHIBATA TOKUO
TAKAHASHI SHINSUKE

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION



(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a magnetic recording medium contg. magnetic particles effectively oriented in the thickness direction of the magnetic layer, maintaining the satisfactory oriented state and optimum for high density recording.

CONSTITUTION: A nonmagnetic substrate 20 is coated with a lower layer 21 based on inorg. powder 26 and a resin, a middle layer 22 based on a resin and an upper layer 23 as a magnetic layer contg. acicular ferromagnetic powder 25 each in a wet state in the form of superposed layers. At this time, the lower layer 21 is simultaneously coated with the middle layer 22 and the upper layer 23 in the form of superposed layers by means of an extrusion coater. The layers 21-23 are then solidified by drying while orienting the ferromagnetic powder 25 in the upper layer 23 in a magnetic field at a prescribed angle to the thickness direction of the middle layer 22.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2961674
[Date of registration] 06.08.1999
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] In needlelike on a nonmagnetic base material, or the magnetic-recording medium which applied the magnetic layer which changes including grain-like ferromagnetic powder With the lower layer which uses inorganic powder and resin as a principal component on said base material, and the interlayer who uses resin as a principal component on this lower layer said ferromagnetic powder which carries out the laminating of at least three layers with the upper layer as said magnetic layer which changes including the ferromagnetic powder of the shape of needlelike or a grain, changes on this interlayer, and is contained in said upper layer -- the lower part edge -- an include angle predetermined to the inside of said interlayer -- with, the magnetic-recording medium characterized by permeating and changing.
[Claim 2] Said up layer membrane thickness is 0.05-0.7. mum and said interlayer thickness are 0.1-0.8. mum and said lower layer thickness are 0.5-3.5. Magnetic-recording medium according to claim 1 characterized by being within the limits of mum (desiccation thickness).
[Claim 3] With the lower layer which uses inorganic powder and resin as a principal component, and the interlayer who uses resin as a principal component Multistory spreading of needlelike or the upper layer as a magnetic layer which changes including grain-like ferromagnetic powder is carried out on a nonmagnetic base material by the damp or wet condition, respectively. And after carrying out simultaneous multistory spreading of said middle class and upper layer on said lower layer with an extrusion-die spreading method at least, said ferromagnetic powder contained in said upper layer by the magnetic field orientation means -- said interlayer's thickness direction -- receiving -- a predetermined include angle -- with, the manufacture approach of the magnetic-recording medium characterized by drying each class and solidifying while carrying out orientation.
[Claim 4] The manufacture approach of the magnetic-recording medium according to claim 3 characterized by theta being 10 degrees - 90 degrees whenever [orientation angle / of the ferromagnetic powder in said upper layer].

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] To the direction of a base material, it has the vertical component of the include angle of arbitration, and, as for this invention, the manufacture approach of a magnetic-recording medium, especially the magnetic particle in a magnetic layer are related with the recordable magnetic-recording medium and its manufacture approach of high density.
[0002]
[Description of the Prior Art] Generally, carrying out continuation migration of the band-like nonmagnetic base material at that longitudinal direction, on this base material, after magnetic-recording media, such as the

former, for example, a magnetic tape, and a floppy disk, apply the magnetic coating liquid which makes it come to distribute a ferromagnetic particle and subsequently carry out desiccation solidification of said coating liquid into the binder dissolved by the organic solvent, it judges or pierces and they are manufactured by the desired dimension. Especially in recent years, in order to raise the storage capacity of a magnetic-recording medium, want of raising the information recording density per unit area of a magnetic-recording medium has become strong increasingly.

[0003] In order to raise this recording density, the write-in magnetic flux generated from the magnetic head must be concentrated on a minute area, the magnetic head is also miniaturized, and it is obliged that the amount of generating magnetic flux generally also decreases in connection with this. Then, the volume of the magnetic-recording layer which makes the direction of magnetization reverse by the magnetic flux of the slight amount reduced in this way is also reduced inevitably. If this does not decrease the thickness of a magnetic-recording layer, it means that perfect flux reversal cannot be produced. In order to answer the want which raises the information recording density per unit area like the above by such reason, it is becoming indispensable requirements to carry out lamination of the magnetic-recording layer.

[0004] Moreover, the so-called vertical-magnetic-recording medium which carried out the easy axis of a magnetic layer in the thickness direction (vertical) of this magnetic layer as another cure for above-mentioned densification, or the magnetic-recording medium which gave the vertical component of a specific include angle to this thickness direction is advocated variously until now.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since this magnetic particle fell in the direction of a flat surface and it returned to the condition immediately after spreading before the subsequent desiccation process even if it carried out orientation of the magnetic particle compared with the approach of giving a perpendicular direction component to the easy axis of such a magnetic layer, i.e., the orientation along the flat surface of a vertical or magnetic-recording medium usual in slanting orientation until now, orientation processing was difficult. The magnetic particle made to stand as the reason in the non-dried magnetic layer is in a very unstable condition according to the wind pressure on the oscillation accompanying migration of a base material, or the front face of a magnetic layer depended in the style of desiccation, a kind of liquid floating phenomenon in which it is thought that the time of the solvent in a magnetic layer evaporating further arises in a layer, etc., and it is thought that an orientation effect will be reduced.

[0006] While specifying the viscosity of magnetic coating liquid, predrying was raising viscosity of magnetic coating liquid suitably, as it was indicated by the former, for example, JP,3-38653,B, although raising the viscosity of magnetic coating liquid is also considered in order to prevent this orientation return phenomenon, but the more the greatest fault tended to heighten that orientation effect in this case, the more it was that orientation takes great energy.

[0007] Thus, even if it used such an approach advocated conventionally, it was difficult to carry out orientation of the magnetic particle in the direction which is considered as a request for an above-mentioned reason very good, and to fix this magnetic particle to it with the orientation of a parenthesis. The object of this invention is to offer the optimal magnetic-recording medium for the high density record by which orientation of the magnetic particle to the conventional magnetic layer thickness direction mentioned above was performed effectively, and the good orientation condition was maintained, and its manufacture approach.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In that the above-mentioned technical problem of this invention is needlelike on a nonmagnetic base material, or the magnetic-recording medium which applied the magnetic layer which changes including grain-like ferromagnetic powder With the lower layer which makes inorganic powder and resin a subject on said base material, and the interlayer who uses resin as a principal component on this lower layer On this interlayer, carry out the laminating of at least three layers with the upper layer as said magnetic

layer which changes including the ferromagnetic powder of the shape of needlelike or a grain, and it changes. said ferromagnetic powder contained in said upper layer -- the lower part edge -- an include angle predetermined to the inside of said interlayer -- with, it is solvable by the magnetic-recording medium characterized by permeating and changing.

[0009] Moreover, the lower layer to which the same technical problem as the above of this invention uses inorganic powder and resin as a principal component, Multistory spreading of the interlayer who uses resin as a principal component, and needlelike or the upper layer as a magnetic layer which changes including grain-like ferromagnetic powder is carried out on a nonmagnetic base material by the damp or wet condition, respectively. And after carrying out simultaneous multistory spreading of said middle class and upper layer on said lower layer with an extrusion-die spreading method at least, said ferromagnetic powder contained in said upper layer by the magnetic field orientation means -- said interlayer's thickness direction -- receiving -- a predetermined include angle -- with, it is solvable by the manufacture approach of the magnetic-recording medium characterized by drying each class and solidifying, carrying out orientation.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, with reference to an accompanying drawing, one embodiment of the magnetic-recording medium of invention and its manufacture approach is explained. First, the manufacturing installation 30 of the magnetic-recording medium shown in drawing 3 sends out a base material 20 continuously from the delivery roll 32, and performs a series of production processes until it rolls round on the rolling-up roll 39.

[0011] Setting to drawing 1 which shows the whole cross section of a spreading head, this spreading head 1 is a simultaneous multistory coater which applies simultaneously a lower layer 21, an interlayer 22, and the upper layer 23 with three kinds of coating liquid on the base material 20 of flexibility, such as polyethylene terephthalate. said spreading head 1 -- the first -- block 2 and the second -- block 3 and the third -- block 4 -- and the fourth block is constituted by a total of four blocks of 5. And slits 10, 11, and 12 are constituted by the gap during said each block, and, as for said each slit, eyes 6, 7, and 8 a liquid pool correspond, respectively.

[0012] Said slit 10 and said slit 12 are suitably constituted to said slit 11 whenever [tilt-angle]. In addition, the construction material of said spreading head 1 consists of cemented carbide, such as tungsten carbide, and, as for the dimension of the cross direction, the die length of 80mm and said slit 11 of the die length of 500mm and said slit 10 is [the die length of 80mm and said slit 12] a dimension as which 80mm is usually adopted, respectively. Moreover, the diameter of a cross section of eyes 6, 7, and 8 said each liquid pool is usually 15mm. Moreover, the confrontation condition of said base material 20 over said spreading head 1 is carrying out spreading processing in the condition that it is made to counter to said base material 20 supported free [transit between the conveyance rolls which are not illustrated] so that said central slit 11 may become an abbreviation right angle, and pushes.

[0013] Moreover, each doctor edge side of said spreading head 1 consists of a first doctor edge side 13 which applies the first coating liquid which forms the lowest layer so that it may expand to drawing 2 and may be shown, a second doctor edge side 14 which applies the second coating liquid, and a third doctor edge side 15 which applies the third coating liquid. Said each doctor edge sides 13, 14, and 15 are constituted by the field which curved suitably, and the radius of curvatures R1, R2, and R3 can usually be set as the range of 0.5-10mm, and each width of face of the die length of this edge side, i.e., the transit direction of said base material, is constituted by 0.3mm - 5mm. According to each doctor side of die length, the liquid press beyond the need of calling at said each doctor edge side can be avoided in such a curvature list, and suitable spreading fluid pressure required for spreading can be obtained in it.

[0014] As shown in drawing 3 , as for said base material 20 pulled out from said delivery roll 32, multistory spreading of the predetermined coating liquid is carried out by the multistory coater 1. The lower layer coating liquid with which this coating liquid is breathed out from lower layer coating liquid 10, i.e., said slit to precede,

is nonmagnetic coating liquid, the middle class breathed out from said slit 11 is nonmagnetic coating liquid which made the resin binder the subject, and the upper coating liquid, i.e., the upper coating liquid breathed out from said slit 12 of the method of the last, is magnetic coating liquid. It continues at this spreading process and orientation is performed by Magnets 17a and 17b. Said magnets 17a and 17b are located so that said base material 20 may be inserted, and they make the field of a predetermined include angle (theta) act to the paint film of said base material 20, and drawing near to a non-magnetic layer side the magnetic particle 25 (referring to drawing 4) in a magnetic layer, they are installed so that orientation may be carried out. That is, it enables it to draw near to a base material side the magnetic particle 25 in said upper layer 23, for example with said magnets 17a and 17b. It is granular and said magnetic particle 25 receives a needlelike form or the force in which this magnetic particle 25 starts along that direction of orientation so that it may mention later by this slant or vertical orientation. Thereby, said magnetic particle 25 can be arranged in the sense which met the predetermined include angle theta.

[0015] Desiccation of each class and solidification are terminated with a dryer 18 behind this orientation, calender processing which is not illustrated after that is performed, and it rolls round on said rolling-up roll 39. Although said magnets 17a and 17b considered as the configuration arranged at the vertical both sides of said base material 20 at said equipment 30 shown in drawing 3 R> 3, the configuration that do not restrict to such a configuration in this invention, and the magnet has been arranged at the rear-face side of a base material may be used, and what is necessary is just the configuration which draws a magnetic particle 25 to said base material 20 side in short. Moreover, said middle class's 22 non-magnetic layer is coating liquid which used the resin binder as the principal component, and has larger quiescence viscosity than the viscosity of the presentation which excepted the magnetic particle 25 in the magnetic layer of said upper layer 23.

[0016] According to this embodiment, after applying said magnetic coating liquid and nonmagnetic coating liquid, orientation is carried out in the state of un-hardening both the layers formed with this coating liquid by making the field of the predetermined include angle theta act to a spreading side, drawing near and making into said interlayer 22 side the magnetic particle 25 in the magnetic layer which is said upper layer 23. While this magnetic particle 25 makes it move and the condensation which solidifies so that these magnetic particles may be connected with that longitudinal direction by carrying out orientation, for example is avoidable, compared with the conventional orientation method near the condition that a revolution is given to this particle and orientation is carried out all over an orientation magnetic field, this particle can improve orientation effectiveness that it is easy to align.

[0017] Moreover, said magnetic particle 25 which was able to be drawn near to said interlayer 22 side will be in the condition that this magnetic particle 25 was planted in the so-called non-magnetic layer held according to this interlayer's 22 viscous force. This interlayer 22 can catch and support said magnetic particle 25 by the firm holding power which can counter to many elements which are going to disturb an orientation condition in the after process to the desiccation after orientation, such as an oscillation and external force. Furthermore, since the presentation which excepted the inner magnetic particle 25 of said upper layer 23 is made to hypoviscosity, it is easy to move the magnetic particle 25 of a magnetic layer to a base material side by orientation, very thin hypoviscosity layers other than magnetic particle 25 are formed in the front-face side of this magnetic layer, and the irregularity on the front face of a layer considered that this occurs by the magnetic particle 25 in the former can be stopped. Moreover, the magnetic particle 25 which projected from the front face of said upper layer 23 can be graduated by calender processing.

[0018] Here, it attaches simply and the function and presentation of each class are described. Said lower layer 21 can control the front-face nature of said upper layer 23 with the amount and size of the inorganic powder 26. Moreover, this upper layer 23 is applied comparatively thickly compared with other layers, and can play the so-called dummy layer-role which makes easy lamination of said interlayer 22 and said upper layer 23. Furthermore, a mechanical strength, such as raising the rigidity of the whole tape in a magnetic layer list by

said upper layer 23, can be raised, or the thixotropy nature of conductive control and other each class can be arranged, and simultaneous multistory spreading fitness can be raised. The thickness t1 (desiccation thickness) of said lower layer 21 is 0.5-3.5. The good result was able to be obtained in the range of mum. moreover, the coating liquid of said lower layer 21 -- setting -- needlelike [, for example] as said inorganic powder 26, or particle-like TiO2 whose carbon and average grain size of size are about 0.05 micrometers suitably etc. -- the amount of resin can be made into about 30 - 70% of the weight of the range 30 to 70% of the weight.

[0019] Said interlayer 22 does prehension maintenance of the lower part edge of said magnetic particle 25, and fixes this magnetic particle 25 along the direction of orientation. Moreover, the junction layer-role for conductive improvement can also be played. Said interlayer's 22 thickness t2 0.1-0.8 The good result was able to be obtained in the range of mum. Moreover, said interlayer's 22 coating liquid odor can mix inorganic powder, such as carbon, for resin about 0 to 50% of the weight 50 - 100 % of the weight, and if needed [other]. Since lamination is carried out extremely and high restoration of said magnetic particle 25 is carried out, said upper layer 23 raises the fitness of record playback of high density, such as a digital signal, and enables long duration record with improvement in a high region output. Thickness t3 of said upper layer 23 0.05-0.7 A good magnetic parametric performance can be shown in the range of mum. Moreover, the coating liquid odor of said upper layer 23 being needlelike or said grain-like magnetic particle 25 has distributed suitably 80 % of the weight of abbreviation, a binder, and other resin. in addition, it can set to this invention -- the magnetic particle of the shape of needlelike or a grain -- the particle shape -- setting -- the ratio of a major axis and a minor axis -- 1.2 the above -- desirable -- 1.5 The above particle is said.

[0020] theta was able to obtain the good result especially in the range of 10 degrees - 90 degrees whenever [above-mentioned orientation angle]. Here, if orientation sense theta is made into the range of 10 degrees - 90 degrees, since the upper bed part may project depending on the size of said magnetic particle 25 from the binder and the top face formed with resin etc. in addition to this of said upper layer 23 (refer to drawing 5), the thickness of said upper layer 23 has the upper bed of the particle 25, and makes it top surface level. Although the soffit of said magnetic particle 25 is drawn into said interlayer 22 in response to the applied force of an orientation field, and is planted on the other hand and it is caught and fixed in the condition, the lower part side level of said upper layer 23 shall define the thickness of this upper layer 23 as the binder and the interface formed with resin etc. in addition to this of this layer.

[0021] In this invention, a thing by which the base material used for said base material 20 at the magnetic-recording medium of the conventional spreading mold may be used, and a binder, a solvent, other additives, etc. are conventionally used for the magnetic powder list and which is mentioned later can be used. However, in this invention, in case the formula of magnetic spreading is determined, it is necessary to take into consideration the quiescence viscosity when removing the magnetic particle 25 of magnetic coating liquid. As a measuring method of the quiescence viscosity of this magnetic liquid, the liquid except a magnetic particle 25 can be adjusted in the formula of magnetic coating liquid, and it can measure by the synchronous electric rotational viscometer made from the Shibaura system, a name "BISUME TRON", etc.

[0022] Moreover, since this interlayer 22 plants said magnetic particle 25 by which orientation was carried out and said interlayer liquid 22 is fixed in a magnetic layer, it is desirable that it is higher than the viscosity (viscosity except a magnetic particle) of said upper layer 23. In order to hold said magnetic particle 25 according to the experiment of this invention persons, said middle class's 22 viscosity is measured with the above-mentioned viscometer, and it is usually becoming clear that a certain thing is desirable 20 or more centipoises. However, if a spreading process is taken into consideration, it is not so desirable that viscosity is high at the time of spreading. Then, it is effective to distribute nonmagnetic particle powder in liquid and to give thixotropy nature to liquid.

[0023] Now, simultaneous multistory spreading is breathed out and carried out from said each slit after adjusting these three kinds of liquid in order of the coating liquid which forms said lower layer 21 on said base

material 20, the coating liquid which forms said interlayer 22, and the magnetism coating liquid which forms said upper layer 23. In addition, especially the multistory method of application cannot be limited and can use various kinds of known approaches. After spreading, before each class hardens thoroughly, orientation of the magnetic particle 25 of said upper layer 23 is carried out, and it is doubled with the include angle theta of the arbitration doubled with the application, and this magnetic particle 25 is planted in said interlayer 22, and it fixes. therefore, the front-face side of the magnetic layer which is said upper layer 23 depending on whenever [size / of said magnetic particle 25 /, or orientation angle] -- this magnetic particle 25 -- decreasing -- very few concavo-convex continuation layers -- ****** -- the high layer of the smooth nature to obtain can also be formed. If lubricant, an abrasive material, etc. are mixed in this continuation layer, the upper layer (what the continuation layer hardened) can contribute to the improvement in the performance traverse of a medium, endurance, etc. after desiccation. Moreover, after desiccation, although trouble may be caused [of said magnetic particle 25 which suited the upper layer] to high density record when it moves to a lower layer side nearly thoroughly, and the left-behind upper layer becomes thick beyond the need, in this case, that upper layer is scratched and can be adjusted. In addition, naturally it is unnecessary so that the direction of grain size may become large and may fail to scratch a front face as mentioned above in this case rather than the substantial thickness of said upper layer 23, as mentioned above depending on the size of said magnetic particle 25.

[0024] The lower layer which constitutes the magnetic-recording medium of this invention is a layer which makes inorganic powder and resin a subject as mentioned above, and can secure the rigidity of a tape which is demanded by head touch etc. especially with the inorganic powder contained in this layer in the case of a tape mold medium. The front-face nature of a magnetic layer can be controlled with the particle shape, the size, and the amount of this inorganic powder, and a super-smoothness front face required for high density record can be obtained by atomizing especially. The lower layer which furthermore makes this inorganic powder and resin a subject plays the role of a raise in restoration, and the cushion layer at the time of graduating for a magnetic layer at the calender process after spreading desiccation. Moreover, it is desirable to make carbon black aiming at shear rate-viscosity property control of electrification prevention and lower layer liquid contain as inorganic powder. The lower layer which makes inorganic powder here and resin a subject The inorganic powder and the sum total of a resinous principle which contain carbon black among the total solids except the volatile matter in coating liquid at a weight rate 50% or more, When it means occupying 70% or more desirably and a magnetic particle 25 is included as inorganic powder, it is necessary to choose the class of magnetic particle 25, and an amount so that lower layer independent flux density may become below 500 gauss (Gauss) in consideration of RF record fitness.

[0025] As inorganic powder which can be used for this invention, they are specifically minerals compound powder, such as a metallic oxide, a metal carbonate, a metal sulfate, a metal nitride, metallic carbide, and metallic sulfide. It is used in that alpha-alumina of 90% or more of rates of pregelatinization, beta-alumina, gamma-alumina, silicon carbide, chromic oxide, cerium oxide, alpha-ferrous oxide, corundum, silicon nitride, titanium carbide, titanium oxide, a silicon dioxide, the tin oxide, oxidization TAKUGU stainless steel, a zirconium dioxide, boron nitride, a zinc oxide, a calcium carbonate, a calcium sulfate, a barium sulfate, 2 molybdenum sulfides, etc. are independent as an inorganic compound, or combination. As a concrete example of the inorganic powder used for this invention Sumitomo Chemical make : AKP- 20, AKP-30, AKP-50, HIT-50, HiT-100, and the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make -- :G5, G7, S-1, and the Toda Kogyo Corp. make -- :TF-100, TF-120, TF-140, and the Ishihara Sangyo make -- :TTO-55, FT-1000, FT-2000, and FTL-100 -- FTL-200, M-1, S-1, SN-100, and the Titan Kogyo make -- :ECT-52 and STT- 4 D alpha-hematite, Mitsubishi Metal make which were obtained from STT-30, STT-65C, Y-LOP, and Y-LOP: T-1, NIPPON SHOKUBAI:NS-O, NS-3Y, NS-8Y, etc. are raised.

[0026] As carbon black used for this invention, the furnace for rubber, the black for thermal ** colors for rubber, acetylene black, etc. can be used. as the concrete example of the carbon black used for this invention -- the

Cabot Corp. make -- :BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, 880, 700, and VULCAN XC-72 and Mitsubishi Kasei industrial company make -- :#3250B, #950, and #650B -- # 970B, #850B, KONRON beer carbon company make : CONDUCTEX SC, RAVEN 8800, 8000, 7000, 5750, 5250, 9500, 2100, 2000, 1800, 1500, 1255, 1250, the product made from AKUZO: The KETCHIEN black EC etc. is raised. It does not matter even if it uses what graphite-ized surface [a part of] even if it carried out surface treatment, or it used carbon black by resin with the dispersant etc., having graft-ized it. Moreover, before adding carbon black in magnetic coatings, a binder may distribute beforehand. These carbon black can be used in independence or combination. The carbon black which can be used by this invention can refer to a "carbon black handbook" (volume for carbon black associations).

[0027] As a binder used for this invention, the reaction type resin containing well-known thermoplastic system resin, heat-curing system resin, an electron ray hardening mold, and an ultraviolet curing mold and such mixture are used conventionally. As thermoplastic system resin, glass transition temperature is -100-150 degrees C, and number average molecular weight is 1000-200000, and the thing 10000-100000, and whose polymerization degree are about 50 to about 1000 preferably. As such an example, there are a polymer which contains a vinyl chloride, vinyl acetate, vinyl alcohol, a maleic acid, an acrylic acid, acrylic ester, a vinylidene chloride, acrylonitrile, a methacrylic acid, methacrylic ester, styrene, a butadiene, ethylene, vinyl butyral, a vinyl acetal, vinyl ether, etc. as a configuration unit or a copolymer, polyurethane resin, and various rubber system resin. Moreover, as thermosetting resin or reaction type resin, the mixture of phenol resin, an epoxy resin, polyurethane hardening mold resin, a urea-resin, melamine resin, alkyd resin, acrylic reaction resin, formaldehyde resins, silicone resin, epoxy-polyamide resin, polyester resin, and an isocyanate prepolymer, the mixture of polyester polyol and the poly isocyanate, the mixture of polyurethane and the poly isocyanate, etc. are raised.

[0028] These resin is indicated by the "plastics handbook" of the Asakura bookstore issuance at the detail. Moreover, it is also possible to use well-known electron ray hardening mold resin. These example and its manufacture approach are indicated by JP,62-256219,A at the detail. Although it can be combined and used, the above resin's being independent, or the combination of vinyl chloride resin, vinyl chloride vinyl acetate resin, vinyl chloride vinyl acetate vinyl alcohol resin, and the at least one sort and polyurethane resin that are chosen from the group of a vinyl chloride vinyl acetate maleic-anhydride copolymer or the thing which combined the poly isocyanate with these is raised as a desirable thing. The structure of polyurethane resin can use well-known things, such as polyester polyurethane, polyether polyurethane, polyether polyester polyurethane, polycarbonate polyurethane, polyester polycarbonate polyurethane, and poly caprolactone polyurethane. The need is accepted in order to acquire more excellent dispersibility and endurance about all the binders shown here. COOM, SO3 M, OSO3M, P=O (OM)2, and O-P=O (OM) -- two -- (-- as for hydrogen atom or alkali-metal base), OH and NR2, N+R3, and R, it is [M] desirable per above to use what introduced at least one or more polar groups chosen from a hydrocarbon group, an epoxy group, SH, CN, etc. by copolymerization or the addition reaction. The amount of such a polar group is 10-1 to ten - three mols/g, and is 10-2 to ten - six mols/g preferably.

[0029] It VAGH(s). as the concrete example of these binders used for this invention -- : by the union carbide company -- VYHH, VMCH, VAGF, VAGD, VROH, VYES, VYNC, VMCC, XYHL, XYSG, PKHH, PKHJ, PKHC, PKFE, Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make : MPR-TA, MPR-TA5, MPR- TAL, MPR-TSN, MPR-TMF, MPR-TS, MPR-TM, and electrochemistry company make -- :1000W -- DX80, DX81, DX82, DX83, Nippon Zeon Co., Ltd. make : MR110, MR100,400X110A, Japanese polyurethane company make : Made in [Toyobo Co., Ltd.] NIPPORAN N2301, N2302, and N2304, the Dainippon Ink:pan tex T-5105, T-R3080, T-5201, the bar knock D-400, D-210-80, and Chris Bon 6109 and 7209 : Byron UR8200 and UR8300, RV530, RV280, great Nissei-ized company make : the DAIFUE lamins 4020, 5020, 5100, 5300, 9020, 9022, and 7020 and the Mitsubishi Kasei Corp. make -- :MX5004 and Mitsuhiro -- formation -- shrine make -- :SAMPUREN SP-150 and

the Asahi Chemical Co., Ltd. make -- the :saran F310 and F210 etc. is raised.

[0030] The interlayer who makes resin a subject plays the role which fixes the needlelike ferromagnetic powder contained in the upper layer by orientation processing including magnetic field attraction. Although magnetic powder has the most desirable gestalt to which it can be densely pierced [every] in this interlayer to high density record so that a rice may be planted in a rice field, in the condition only mixed with the interlayer is sufficient as it. In order to make such a condition, it is necessary to raise this middle class's quiescence viscosity as much as possible within limits which can secure spreading fitness, and it is desirable that they are more than 20 centipoises (centipoise). With the interlayer who makes resin here a subject, among the total solids except the volatile matter in coating liquid, a resinous principle may mean occupying 50% or more at a weight rate, and may contain the inorganic powder which contains lubricant and the above carbon black in addition to a resinous principle. As resin of this layer, the same thing containing reactant resin, such as EB hardening mold and an ultraviolet curing mold, as said lower layer can be used. If the above functions can be filled, it is not necessary to make an interlayer's thickness thick beyond the need, and it is still more desirably good 1 micrometer or less at 0.5 micrometers or less. needlelike [for the upper recording layers] -- or well-known [impalpable powder / which uses gamma-Fe 2Ox (x=1.33-1.5), gamma-Fe 2Ox (x =1.33-1.5) of Co denaturation, and Fe, nickel or Co as a principal component / ferromagnetic alloy] as grain-like ferromagnetic powder -- the particle of the shape of needlelike or a grain can be used. In these ferromagnetic powder, aluminum, Si, etc. may be included in addition to the predetermined element, and it can also pretreat with a dispersant, lubricant, a surfactant, an antistatic agent, etc. to it. Moreover, in order to attain high density record and to have to carry out high restoration of the ferromagnetic powder as much as possible, as for additives, such as resin contained in the upper liquid, an abrasive material, and lubricant, considering as the minimum amount is desirable, and as thickness of the upper recording layer, it is necessary to set them up so that saturation magnetic flux may serve as 0.01 to 0.30 maxwell (Maxwell).

[0031] the binder used for the upper magnetic layer of this invention -- ferromagnetic powder -- receiving -- 5 - 50% of the weight of the range -- it is preferably used in 10 - 30% of range. When using vinyl chloride system resin, and using polyurethane resin five to 30% of the weight, as for the poly isocyanate, it is desirable to use combining these in 2 - 20% of the weight of the range two to 20% of the weight. When using polyurethane in this invention, for 100 - 2000%, and rupture stress, 0.05-10kg/cm2 and the yield point are [glass transition temperature / -50-100 degrees C and elongation after fracture] 0.05-10kg/cm2. It is desirable. The magnetic-recording medium of this invention consists of three layers. Therefore, of course, it is possible to change the amount of binders, the vinyl chloride system resin occupied in a binder, polyurethane resin, the poly isocyanate or the amount of the other resin, the molecular weight of each resin which forms a magnetic layer, the amount of polar groups, or the physical property of resin described previously on each class if needed.

[0032] As poly isocyanate used for this invention, the poly isocyanate generated by isocyanates, such as tolylene diisocyanate, 4-4'-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, xylylene diisocyanate, naphthylene-1,5-diisocyanate, o-TORUI diisocyanate, isophorone diisocyanate, and triphenylmethane triisocyanate, the product with such isocyanates and polyalcohols, and the condensation of isocyanates can be used. As a trade name by which such isocyanates are marketed Japanese polyurethane company make : Coronate L, Coronate HL, coronate 2030, coronate 2031, milli ONETO MR, Milli ONETO MTL, Takeda Chemical, Ltd. make : Bamboo NETO D-102, D-110 N bamboo NETO, Bamboo NETO D-200, bamboo NETO D-202, the Sumitomo Bayer make : Desmodur L There are Desmodur IL, Desmodur N, Desmodur HL, etc., and a lower layer non-recording layer and the upper recording layer can use these in two or the combination beyond it using an independent or hardening reactant difference.

[0033] The carbon black used for the upper recording layer of this invention, i.e., a magnetic layer, can use the furnace for rubber, the black for thermal ** colors for rubber, acetylene black, etc. specific surface area -- 5-500m2 / g, and DBP oil absorption -- 10-400ml / 100g, and particle diameter -- 5mmum-300 -- cc of tap density

is [mmum and pH / 2-10, and water content] desirable in 0.1-1g /0.1 to 10%. As a concrete example of the carbon black used for this invention : by ** Cabot Corp. -- BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, and 700, VULCANXC-72, and :[by the Asahi carbon company] # -- 80, #60, #55, #50, #35, and :[by the Mitsubishi Kasei industrial company] #2400B -- # 2300, #900, #1000, #30, #40, #10B, KONRON beer carbon company make : CONDUCTEX SC, RAVEN 150, 50, 40, 15, etc. are raised. It does not matter even if it uses what graphite-ized surface [a part of] even if it carried out surface treatment, or it used carbon black by resin with the dispersant etc., having graft-ized it. Moreover, before adding carbon black in magnetic coatings, a binder may distribute beforehand. These carbon black can be used in independence or combination. When using carbon black, it is desirable to use in 0.1 - 30% to ferromagnetic powder of an amount. Carbon black has work of electrification prevention of a magnetic layer, coefficient-of-friction reduction, protection-from-light nature grant, the improvement in film on the strength, etc., and these change with carbon black to be used. Therefore, for these carbon black used for this invention, of course, it is possible ****** to use properly according to the object based on many properties which changed the class, an amount, and combination by the first pass, i.e., a lower layer non-recording layer, and the second layer, i.e., the upper recording layer, and were shown in the points, such as grain size, oil absorption, electric conductivity, and pH. For example, by using conductive high carbon black for a lower layer, electrification is prevented, carbon black with large particle diameter is used for the upper recording layer, and lowering coefficient of friction etc. is raised. The carbon black which can be used by the upper recording layer of this invention can refer to a "carbon black handbook" (volume for carbon black associations).

[0034] As an abrasive material used for the upper recording layer of this invention, alpha-alumina of 90% or more of rates of pregelatinization, beta-alumina, silicon carbide, chrome oxide, cerium oxide, alpha-ferrous oxide, corundum, a synthetic diamond, silicon nitride, silicon carbide titanium carbide, titanium oxide, a silicon dioxide, boron nitride, etc. are used mainly in that the well-known ingredient beyond Morse 6 is independent, or combination. Moreover, the complex (what carried out surface treatment of the abrasive material by other abrasive materials) of these abrasive materials may be used. Although the compounds or elements other than a principal component may be contained in these abrasive materials, if a principal component is 90% or more, there will be instead of [no] in effectiveness. Although the average grain size of these abrasive materials has desirable 0.01-2 micrometers, the abrasive material from which grain size differs if needed is combinable, or an independent abrasive material can also make particle size distribution large, and can also give the same effectiveness. 1-30m2 / g** of pH are [0.3-2g /and water content cc / 2-11, and specific surface area] desirable [tap density] 0.1 to 5%. Although the shape of a needle, a globular shape, and a die and ******** are sufficient as the configuration of the abrasive material used for this invention, polish nature is high and what has an angle in a part of configuration is desirable. as the concrete example of the abrasive material used for this invention -- the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make -- :AKP-20, AKP-30, AKP-50, HIT-50, and the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make -- :G5, G7, S-1, :by Toda Kogyo Corp.100ED, 140ED, etc. are raised. Of course, it is possible for the abrasive material used for this invention to change a class, an amount, and combination on each class, and to use properly according to the object. After carrying out distributed processing of these abrasive materials with a binder beforehand, they may be added in a magnetic coating. The abrasive material which exists in the upper recording layer front face and the upper record end face of a magnetic-recording medium of this invention is 5 piece / 100micrometer2. The above is desirable.

[0035] As an additive used for this invention, a thing with the lubrication effectiveness, the antistatic effectiveness, a dispersion effect, the plastic effectiveness, etc. is used. Molybdenum disulfide, tungsten disulfide graphite, boron nitride, Silicone, fatty-acid denaturation silicone with graphite fluoride, silicone oil, and a polar group, Fluorine content silicone, fluorine content alcohol, fluorine content ester, Polyolefine, polyglycol, alkyl phosphoric ester, and its alkali-metal salt, Alkyl-sulfuric-acid ester and its alkali-metal salt, a polyphenyl ether, Fluorine content alkyl-sulfuric-acid ester and its alkali-metal salt, the a little salt machine

nature fatty acid of carbon numbers 10-24 (although an unsaturated bond is included) And you may branch, these Moreover, a metal salt (Li; Na, K, Cu, etc.) Or monovalence [of carbon numbers 12-22], bivalence, trivalence, tetravalence, and pentavalent ** hexahydric alcohol (although an unsaturated bond is included) Moreover, the alkoxy alcohol of carbon numbers 12-22 which may branch, The monovalence of the a little salt machine nature fatty acid (although an unsaturated bond is included, it does not matter even if it has branched) of carbon numbers 10-24, and carbon numbers 2-12, Any one of the bivalence, trivalence, tetravalence, and pentavalent ** hexahydric alcohol (although an unsaturated bond is included) Moreover, the mono-fatty acid ester, JI fatty acid ester, or trifatty acid ester which consists of having branched, The fatty acid ester of the monoalkyl ether of an alkylene oxide polymerization object, the fatty-acid amide of carbon numbers 8-22, the fatty amine of carbon numbers 8-22, etc. can be used. As these examples, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, behenic acid, butyl stearate, oleic acid, linolic acid, a linolenic acid, an elaidic acid, stearin acid octyl, stearin acid amyl, stearin acid iso octyl, myristic-acid octyl, stearin acid butoxy ethyl, anhydro sorbitan monostearate, anhydro sorbitan distearate, anhydro sorbitan tristearate, oleyl alcohol, lauryl alcohol, etc. are raised.

[0036] Moreover, an alkylene oxide system, a glycerol system, a glycidol system, an alkylphenol ethyleneoxide adduct, A nonionic surface active agent [of **], annular amine, and ester amide, and quarternary ammonium salt A hydantoin derivative, heterocycles, phosphonium, or sulfonium The cation system surface active agent of **, a carboxylic acid, sulfonic acid, phosphoric acid, a sulfate radical, Amphoteric surface active agents, such as a sulfuric acid of the anionic surface active agent containing acidic groups, such as a phosphoric ester radical, amino acid, aminosulfonic acid, and amino alcohol or phosphoric ester, and an alkyl BEDAIN mold, etc. can be used. These surfactants are indicated by the "surfactant handbook" (Sangyo Tosho Publishing Co., Ltd. issuance) at the detail. These lubricant, an antistatic agent, etc. are not necessarily pure 100%, and impure parts, such as an isomer, unreacted object, and side reaction object, a decomposition product, and an oxide, may be contained in addition to a principal component. 30% or less is desirable still more desirable, and these impure parts are 10% or less. These lubricant used by this invention and a surfactant can use the class and an amount properly if needed on each class. for example, the fatty acid with which the melting points differ on each class -- using -- a front face -- it oozes and ** is controlled. the ester from which the boiling point and a polarity differ -- using -- a front face -- it oozes and ** is controlled. The addition of lubricant which raises the stability of spreading by adjusting the amount of surfactants is made [many] by the lower layer non-recording layer, and it is possible to raise the lubrication effectiveness etc., and is not restricted only to the example shown here of course.

[0037] Moreover, all the additives used by this invention or its part may be added at any process of magnetic coating manufacture. For example, when mixing with ferromagnetic powder before a kneading process, adding at the kneading process by ferromagnetic powder, the binder, and the solvent, adding at a distributed process and adding after distribution, it may add just before spreading. As an example of goods of these lubricant used by this invention Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make : NAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, NAA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, A castor bean hardening fatty acid, NAA-42, NAA-44, Cation SA, Cation MA, Cation AB, Cation BB, NAIMIN L-201, NAIMIN L-202, NAIMIN S-202, Nonion E-208, Nonion P-208, Nonion S-207, Nonion K-204, Nonion NS-202, Nonion NS-210, Nonion HS-206, Nonion L-2, Nonion S-2, Nonion S-4, Nonion O-2, Nonion LP-20R, Nonion PP-40R, Nonion SP-60R, Nonion OP-80R, Nonion OP-85R, Nonion LT-221, Nonion ST-221, Nonion OT-221, MONOGURI MB, Nonion DS-60, Anone BF, Anone LG, butyl stearate, butyl laurate, an erucic acid, The Kanto chemistry company make : Oleic acid, The Takemoto fats-and-oils company make : FAL-205, FAL-123, New Japan Chemical Co., Ltd. make : NG ERUBU LO, ENUJORUBU IPM, the SANSO sizer E4030, and the Shin-etsu chemistry company make -- :TA-3, KF-96, and KF- 96L, KF-96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50 and KF56, KF-907, KF-851, and X-22-819 -- X-22-822, KF-905, KF-700, KF-393, KF-857, KF-860, KF-865,

X-22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910, KF-3935, LION Armagh: -- an armor -- Id P and an armor -- the id -- C and the AMO slip CP -- : by the LION fats-and-oils company -- DEYUOMIN TDO and the Nisshin Oil Mills, Ltd. make -- :BA-41G -- Mitsuhiro -- formation -- shrine: -- pro fan 2012E, the new pole PE 61, and Io -- network MS-400 and Io -- network MO-200 and Io -- network DL-200 and Io -- network DS-300 and Io -- network DS-1000 and Io -- network DO-200 etc. are raised.

[0038] The organic solvent used by this invention by the ratio of arbitration An acetone, a methyl ethyl ketone, Methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, a cyclohexanone, Ketones, such as an isophorone and a tetrahydrofuran, a methanol, ethanol, Propanol, a butanol, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, Alcohols, such as methyl cyclohexanol, methyl acetate, butyl acetate, Ester, such as isobutyl acetate, isopropyl acetate, ethyl lactate, and an acetic-acid glycol Glycol wood ether, the glycol monoethyl ether, dioxane, Which glycol ether system, benzene, toluene, a xylene, cresol, Things, such as chlorinated hydrocarbons, such as aromatic hydrocarbon, such as chlorobenzene, a methylene chloride, ethylene chloride, a carbon tetrachloride, chloroform, ethylene chlorohydrine, and dichlorobenzene, N.N-dimethylformamide, and a hexane, can be used. These organic solvents are not necessarily pure 100%, and impure parts, such as an isomer, unreacted object, and side reaction object, a decomposition product, an oxide, and moisture, may be contained in addition to a principal component. 30% or less is desirable still more desirable, and these impure parts are 10% or less. As long as the organic solvent used by this invention is required, the class and an amount may be changed on each class. Although raising whenever [restoration] using the high solvent of the soluble parameter of the upper recording layer which uses an volatile high solvent for a lower layer, and raises front-face nature and which uses solvents with high surface tension (a cyclohexanone, dioxane, etc.) for the layer which is downward relatively, and raises the stability of spreading etc. is raised as the example, it is undoubted that it is not what was restricted to these examples.

[0039] A back coat layer may be prepared in an opposite hand the magnetic layer side of a nonmagnetic base material. 0.1-2 micrometers of this thickness are 0.3-1.0 micrometers preferably. These under coats and a back coat layer can use a well-known thing. The nonmagnetic base material used for this invention can use well-known films, such as polyester, such as polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate, polyolefines, cellulose triacetate, a polycarbonate, a polyamide, polyimide, polyamidoimide, polysulfone, aramid, and aromatic polyamide. Corona discharge treatment, plasma treatment, liquid adhesion processing, heat treatment, dust-removing processing, etc. may be beforehand performed to these base materials. In order to attain the object of this invention, center line average surface roughness needs to use preferably 0.03 micrometers or less of 0.02 micrometers or less of things 0.01 micrometers or less still more preferably as a nonmagnetic base material. Moreover, as for these nonmagnetic base materials, it is desirable not only center line average surface roughness is small, but that there is no big and rough projection of 1 micrometers or more. Moreover, a surface granularity configuration is freely controlled with the magnitude and the amount of a filler which are added by the base material if needed. As these fillers, organic impalpable powder, such as acrylic besides oxides, such as calcium, Si, and Ti, or a carbonate, is raised as an example. F-5 value of the tape transit direction of the nonmagnetic base material used for this invention -- desirable -- F-5 value of 5-50kg/mm2 and the tape width direction -- desirable -- 3-30kg/mm2 it is -- although a thing with F-5 value of a tape longitudinal direction higher than F-5 value of the tape width direction is common, it is not the limitation when it is necessary to make especially crosswise reinforcement high.

[0040] Moreover, preferably, 3% or less, it is still more desirable, the rate of a heat shrink for 1.5% or less and 80-degree-C 30 minutes is desirable, and the rate of a heat shrink for 100-degree-C 30 minutes of the tape transit direction of a nonmagnetic base material and the cross direction is 0.5% or less still more preferably 1% or less. As for 2 and an elastic modulus, 2 is [breaking strength] desirable [both directions / mm] mm 100-2000kg /5-100kg /. The process which manufactures the magnetic coating of the magnetic-recording medium of this invention consists of a kneading process, a distributed process, and a mixed process established

if needed before and after these processes at least. Each process may divide into two or more steps, respectively. All raw materials, such as the ferromagnetic powder used for this invention, a binder, carbon black, an abrasive material, an antistatic agent, lubricant, and a solvent, may be added in the middle of the beginning of which process. Moreover, each raw material may be divided at two or more processes, and you may add. For example, polyurethane may be divided and supplied at the mixed process for the viscosity control after a kneading process, a distributed process, and distribution.

[0041] Although the conventional well-known manufacturing technology can be used of course as some processes in order to attain the object of this invention, at a kneading process, Br with the expensive magnetic-recording medium of this invention can be obtained by using a thing with strong kneading force, such as a continuation kneader and a pressurized kneader. When using a continuation kneader or a pressurized kneader, kneading processing is carried out in the range of the 15 to 500 section to all the ferromagnetic powder, binders or its part (however, 30% or more of all binders are desirable), and the ferromagnetic powder 100 section. The detail of these kneading processings is indicated by Japanese Patent Application No. No. 264722 [62 to], and Japanese Patent Application No. No. 236872 [62 to]. Furthermore, the plastics roll which has thermal resistance, such as epoxy, polyimide, a polyamide, and polyimidoamide, as a calender processing roll is used. Moreover, it can also process by the metal roll comrade. 70 degrees C or more of processing temperature are 80 degrees C or more still more preferably preferably. The linear pressure force is 300 or more kg/cm still more preferably 200 kg/cm preferably, and the rate is the following range by 700m/above by 20m/.

[0042] Preferably coefficient of friction to SUS420J of the upper record stratification plane of the magnetic-recording medium of this invention, and its reverse Men 0.5 or less Further 0.3 or less and surface specific resistance are 10-5 to 10-12 preferably. Ohm/sq, The elastic modulus in 0.5% elongation of the upper recording layer preferably the transit direction and the cross direction mm 100-2000kg /2, Breaking strength is desirable and the elastic modulus of 1-30kg/cm2 and a magnetic-recording medium The transit direction, A longitudinal direction is desirable, 2 and residual mileage are [mm] desirable 100-1500kg /, and the rate of a heat shrink with a temperature [all] of 100 degrees C or less is 0.1% or less most preferably 0.5% or less still more preferably 1% or less 0.5% or less. The residual solvents contained in the upper recording layer are 100 mg/m2 preferably. They are 10 mg/m2 still more preferably hereafter. The one fewer than the residual solvent with which the residual solvent which is the following and is contained in the upper recording layer is contained in a lower layer and an interlayer is desirable.

[0043] Both the voidage that each class has is below 10 capacity %s still more preferably below 30 capacity % preferably. Being presumed easily can change these physical properties on each class of the magnetic-recording medium of this invention. For example, it is making the elastic modulus of a lower layer and an interlayer lower than the upper recording layer, and improving the hit by the head of a magnetic-recording medium etc. at the same time it makes the elastic modulus of the upper recording layer high and raises transit endurance. since the problem on spreading and orientation is produced as aforementioned in order to form independently a magnetic layer thin film with which saturation magnetic flux serves as 0.01 to 0.30 maxwell (Maxwell), there is each class serially in the wet condition -- it is -- it is necessary to form a lower layer, an interlayer, and the upper layer simultaneously Although there are various coaters in order to form by such uniform thickness [be / no three-layer defect], it is (1) below, for example. - (4) An extrusion-die coater as shown can be used.

[0044] (1) Put in order three base material application-of-pressure mold extrusion coaters for monolayers shown in JP,1-34663,B, JP,1-46186,B, JP,58-109162,A, JP,60-238179,A, JP,2-265672,A, JP,63-20069,A, etc., and each class applies three layers in the wet condition.

(2) Form two-layer [of the arbitration of the three layers] using the base material application-of-pressure mold extrusion coater for simultaneous two-layer spreading shown in JP,58-109162,A, JP,63-88080,A, JP,2-17971,A, JP,2-265672,A, etc., and they are the one remaining layers (1) It applies with the base material application-of-pressure mold extrusion coater for monolayers.

(3) Above (1) In the extrusion coater of the base material application-of-pressure mold of the shown well-known example, a slit is formed in equipment at three pocket lists, and simultaneous spreading of the three layers is carried out.

(4) Apply a lower layer first with gravure spreading generally used by spreading to a flexible base material, roll coating, blade spreading, an extrusion coater with the back up roll, etc., and it is the above (1). Two base material application-of-pressure mold extrusion coaters for monolayers of the shown well-known example are put in order, or it is the above (2). An interlayer and the upper layer are applied with the coater of a well-known example.

[0045] In addition, in order to prevent condensation of a magnetic particle 25, it is desirable to give shearing inside a coater to coating liquid by approach which is indicated by JP,62-95174,A and JP,2-236968,A. Although one or more permanent magnets and an electromagnet can be put on the anti-spreading side side of a base material or the approach of installing the permanent magnet of unlike-pole opposite and an electromagnet in both sides, and passing the inside of slant or a vertical magnetic field can be used as orientation and the magnetic field attraction approach, it does not restrict to these approaches. Moreover, after drying to the condition which does not solidify a spreading layer thoroughly, the inside of the above magnetic fields may be passed. Reactant resin, such as an electron ray or an ultraviolet curing mold, can be used for at least one layer of a lower layer, an interlayer, and the upper layer, and a spreading layer can be stiffened by the exposure of an electron ray, ultraviolet rays, etc. Moreover, the aforementioned orientation and magnetic field attraction can also be performed during the exposure of an electron ray, ultraviolet rays, etc. In order to raise a magnetic parametric performance and to make it filled up with the magnetic substance as densely as possible, it is necessary to form a paint film by making into the minimum the amount of various additives, such as resin contained in magnetic-substance dispersion liquid, and carbon, an abrasive material. In this case, although surely a magnetic parametric performance improves, rust-proofing nature and performance traverse may fall and a similar trouble may be produced to the magnetic-recording medium of a vacuum evaporationo mold. In order to solve this trouble, formation of protection thin films, such as carbon by chemical vapor growth (CVD), plasma CVD, etc., or the lubricating film by spreading of a lubricant serves as an effective means. Since the minimum resin exists in the magnetic layer of a spreading mold to the magnetic layer of a vacuum evaporationo mold consisting of metals altogether mostly, the effectiveness of these protection thin film or lubricating film will become still more remarkable.

[0046]

[Effect of the Invention] They are the lower layer to which this invention uses inorganic powder and resin as a principal component as stated above, the interlayer who uses resin as a principal component, and ferromagnetic powder (magnetic particle) of the shape of needlelike or a grain. Since three layers with the included upper layer are formed in a nonmagnetic base material The basis which uses said lower layer as a dummy layer is made. It not only can carry out the lamination of said upper layer and interlayer extremely, but The front-face nature of said upper layer can be controlled with the inorganic powder in a lower layer, a mechanical strength, such as raising the rigidity of a magnetic-recording medium, can be raised, or further conductive control and simultaneous multistory spreading fitness can be raised. Moreover, since orientation processing of a part of ferromagnetic powder [at least] contained in said upper layer is carried out in the state of un-hardening this each class so that it may start to said interlayer after said each class carries out spreading formation of an interlayer and the upper layer at least in the wet condition, said interlayer can hold the lower part edge of said magnetic particle, can fix this magnetic particle along the direction of orientation, and can fully demonstrate an orientation effect. Therefore, according to this invention, solidification of a magnetic layer is enabled orientation of a magnetic particle being made effectively and maintaining the good orientation condition of a parenthesis, while the lamination of a magnetic layer is easy, the fitness of record playback of high density, such as a digital signal, can be raised, and the magnetic-recording medium which enables long

duration record with improvement in a high region output, and its manufacture approach can be offered.

[0047]

[Example] Hereafter, effectiveness of this invention can be further clarified according to the concrete example of this invention. The presentation of nonmagnetic coating liquid and magnetic coating liquid is shown in the following table 1 thru/or a table 5. The coating liquid of the following presentation component was respectively put into the ball mill, mixed distribution was carried out for 10.5 hours, and coating liquid A, B, C, D, and E was adjusted.

[0048]

[A table 1]

塗布液A （組成）	
Ｆｅ／Ｚｎ／Ｎｉ（９２：４：４の重量比）粉末 （長径方向の平均粒径０．２０μｍの針状粒子、 長軸／短軸比＝１０、抗磁力１６００エルステッド）	３００重量部
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体 （共重合比　８７：１３、重合度４００）	３０重量部
導電性カーボン（平均粒子サイズ０．０５μｍ）	２０重量部
ポリアミド樹脂（アミン価３００）	１５重量部
レシチン	6重量部
シリコンオイル（ジメチルポリシロキサン）	3重量部
シクロヘキサノン	３００重量部
メチルエチルケトン	３００重量部
ｎ－ブタノール	１００重量部

上記塗布液Ａの粘度を測定した結果、剪断速度が５×１０^{2} ｓｅｃ$^{-1}$において０．９ｐｏｉｓｅを示した。

[0049]

[A table 2]

塗布液Ｂ （組成）	
Ｆｅ／Ｚｎ／Ｎｉ（９２：４：４の重量比）粉末 （長径方向の平均粒径０．１０μｍの針状粒子、 長軸／短軸比＝６、抗磁力１６００エルステッド）	３００重量部
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体 （共重合比　８７：１３、重合度４００）	３０重量部
導電性カーボン（平均粒子サイズ０．０５μｍ）	２０重量部
ポリアミド樹脂（アミン価３００）	１５重量部
レシチン	6重量部
シリコンオイル（ジメチルポリシロキサン）	3重量部
シクロヘキサノン	３００重量部
メチルエチルケトン	３００重量部
ｎ－ブタノール	１００重量部

上記塗布液Ｂの粘度を測定した結果、剪断速度が５×１０^{2} ｓｅｃ$^{-1}$において１．７ｐｏｉｓｅを示した。

[0050]
[A table 3]

塗布液Ｃ （組成）	
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体 （共重合比　８７：１３、重合度８００）	３００重量部
導電性カーボン（平均粒子サイズ０．０５μｍ）	２０重量部
シクロヘキサノン	１００重量部
メチルエチルケトン	５０重量部
ｎ－ブタノール	５０重量部

上記塗布液Ｃの粘度を測定した結果、剪断速度が５×１０^{2} ｓｅｃ$^{-1}$において２．２ｐｏｉｓｅを示した。

[0051]
[A table 4]

塗布液D （組成）	
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体 （共重合比　８７：１３、重合度８００）	３００重量部
ポリエステルポリウレタン（分子量５００００）	１００重量部
導電性カーボン（平均粒子サイズ０．０５μｍ）	２０重量部
シクロヘキサノン	１００重量部
メチルエチルケトン	５０重量部
ｎ－ブタノール	５０重量部

上記塗布液Ｄの粘度を測定した結果、剪断速度が５×１０^{2} ｓｅｃ$^{-1}$において３．４ｐｏｉｓｅを示した。

[0052]
[A table 5]

塗布液Ｅ （組成）	
TiO_2 粉末 （平均一次粒径０．２０μｍ、S_{BET} 値：１８ｍ^{2}／ｇ）	３００重量部
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体 （共重合比　８７：１３、重合度４００）	３０重量部
導電性カーボン（平均粒子サイズ０．０５μｍ）	２０重量部
ポリアミド樹脂（アミン価３００）	１５重量部
レシチン	６重量部
シリコンオイル（ジメチルポリシロキサン）	３重量部
シクロヘキサノン	５００重量部
ｎ－ブタノール	１００重量部

上記塗布液Ｅの粘度を測定した結果、剪断速度が５×１０^{2} ｓｅｃ$^{-1}$において０．８ｐｏｉｓｅを示した。

[0053] (Example 1) After choosing four kinds, A/C/E, A/D/E, B/C/E, and B/D/E, as a configuration of the upper layer / interlayer / lower layer by the coating liquid of said A-E and forming three layers with the base material application-of-pressure mold extrusion coater of a three-layer simultaneous spreading mold, orientation, desiccation, and calender processing were performed and the assessment sample was created. The detail of the manufacture conditions of this assessment sample is shown below.

(Base material conditions)
- Construction material A polyethylene terephthalate film and thickness 8 micrometer and width of face 300mm and tension 15 kgw/m and transit (spreading) rate 200 m/min [0054] With the base material application-of-pressure mold extrusion coater of the three-layer simultaneous spreading mold of the configuration shown in drawing 1 , the coater and the method of application which were used changed magnetic flux by changing the thickness behind desiccation and a calender, and created various samples. In addition, magnetic flux measured the direction of the main orientation using the Toei Industry oscillating sample mold magnetometer VSM. By the desiccation thickness after calender processing, the lower layer set 2.0 micrometers and interlayer thickness to 0.3 micrometers, and paint film thickness changed the upper thickness, and created the assessment sample. in addition, about the thickness of each class, many samples are separately needed to a table 14 -- as a result of creating, it is shown in a table 14 -- as -- said upper layer -- 0.05-0.7 mum and said interlayer -- 0.1-0.8 mum and said lower layer -- 0.5-3.5 When constituted by the desiccation thickness of mum, while requiring good spreading by operation, the result good also about a property was able to be obtained. [0055] Orientation equipment and its approach created the sample whose directions of the main orientation are 0 degree, 10 degrees, 30 degrees, 60 degrees, and 90 degrees, respectively by installing the unlike-pole opposite permanent magnet of a 3600 gauss samarium-cobalt system in a dryer at the distance of a front-face side to 10mm from the rear-face side of a base material, and 15mm, and changing the direction of the main magnetic field over a base material side, as shown in drawing 3 . In addition, the direction of the main orientation was searched for using the Toei Industry oscillating sample mold magnetometer VSM by measuring the amount of preferred orientation every include angle of 5 degrees by magnetic-field-intensity the oersted of 5K (k Oe). In the various samples created by the above equipment and approach, the playback output at the time of recording a 7MHz single wave using commercial 8mm video tape recorder (Fuji Photo Film 8 [FUJIX-]) is shown in a table 6 - a table 9. In addition, the value of the playback output shown in a table 6 - a table 9 is Fuji Photo Film FUJISUPER with commercial 8mm video tape. HG It is a value when setting P6-120 to 0dB. It turns out that the sample of this invention shows an output with saturation magnetic flux higher than the criteria sample shown in the table 13 which is an example of a comparison whenever [orientation angle] in the range whose theta is 10 degrees - 90 degrees in the range of 0.01-0.30 (Maxwell), and it is suitable for the RF record including digital storage as shown in a table 6 - a table 9. In addition, in the example of a comparison shown in a table 13, it is spreading which does not have 30 degrees and an interlayer whenever [orientation angle], A/E was used for the upper layer/lower layer, and other conditions were made into the same conditions as the case of the above-mentioned example.
[0056]
[A table 6]

表6　A／C／Eの再生出力

上層／中間層／下層	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
A／C／E	0	0.005	−4.7
		0.010	−2.1
		0.050	2.4
		0.100	1.9
		0.200	0.8
		0.300	0
		0.400	−3.9
	10	0.005	−1.4
		0.010	0.1
		0.050	3.9
		0.100	3.7
		0.200	2.1
		0.300	0.3
		0.400	−2.2
	30	0.005	−0.7
		0.010	1.0
		0.050	6.5
		0.100	6.2
		0.200	5.1
		0.300	1.9
		0.400	−2.1
	60	0.005	−0.5
		0.010	0.9
		0.050	5.8
		0.100	5.7
		0.200	4.0
		0.300	1.1
		0.400	−2.9
	90	0.005	−0.8
		0.010	0.5
		0.050	4.8
		0.100	4.4
		0.200	3.1
		0.300	0.4
		0.400	−3.9

[0057]
[A table 7]

表7　A／D／Eの再生出力

上層／中間層／下層	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
A／D／E	0	0.005	−4.5
		0.010	−2.1
		0.050	2.6
		0.100	2.1
		0.200	0.9
		0.300	0.2
		0.400	−3.2
	10	0.005	−1.3
		0.010	0.2
		0.050	4.1
		0.100	3.8
		0.200	2.4
		0.300	0.8
		0.400	−1.9
	30	0.005	−0.4
		0.010	1.3
		0.050	7.0
		0.100	6.7
		0.200	5.4
		0.300	2.1
		0.400	−1.7
	60	0.005	−0.4
		0.010	0.9
		0.050	6.0
		0.100	5.9
		0.200	4.4
		0.300	1.3
		0.400	−2.5
	90	0.005	−0.5
		0.010	0.5
		0.050	5.1
		0.100	4.8
		0.200	3.4
		0.300	0.6
		0.400	−3.4

[0058]

[A table 8]

表8　B／C／Eの再生出力

上層／中間層／下層	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
B／C／E	0	0.005	−3.5
		0.010	−1.2
		0.050	3.6
		0.100	3.2
		0.200	1.8
		0.300	1.1
		0.400	−2.0
	10	0.005	−0.9
		0.010	0.6
		0.050	5.1
		0.100	5.0
		0.200	3.5
		0.300	1.9
		0.400	−0.9
	30	0.005	−0.1
		0.010	2.3
		0.050	8.4
		0.100	7.6
		0.200	6.4
		0.300	2.9
		0.400	−0.5
	60	0.005	−0.2
		0.010	1.9
		0.050	7.4
		0.100	6.8
		0.200	5.6
		0.300	2.4
		0.400	−1.5
	90	0.005	−0.3
		0.010	1.1
		0.050	5.9
		0.100	5.1
		0.200	4.4
		0.300	1.3
		0.400	−2.5

[0059]

[A table 9]

表9　B／D／Eの再生出力

上層／中間層／下層	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
B／D／E	0	0.005	−3.7
		0.010	−1.2
		0.050	3.7
		0.100	3.4
		0.200	2.0
		0.300	1.1
		0.400	−2.2
	10	0.005	−1.0
		0.010	0.4
		0.050	5.0
		0.100	4.8
		0.200	3.2
		0.300	1.7
		0.400	−1.2
	30	0.005	−0.2
		0.010	2.4
		0.050	8.6
		0.100	7.6
		0.200	6.6
		0.300	3.1
		0.400	−0.4
	60	0.005	−0.1
		0.010	2.0
		0.050	7.5
		0.100	6.8
		0.200	5.7
		0.300	2.5
		0.400	−1.4
	90	0.005	−0.2
		0.010	1.2
		0.050	6.1
		0.100	5.4
		0.200	4.5
		0.300	1.4
		0.400	−2.1

[0060] (Example 2) The example at the time of forming three layers with a different coater from an example 1 by making the upper layer / interlayer / lower layer into said coating liquid A/C/E is shown below. In addition, about base material conditions, orientation equipment and its approach, and paint film thickness, it was presupposed that it is the same as that of an example 1. A coater and the method of application carried out about the three following kinds of cases.

** Three base material application-of-pressure mold extrusion coaters shown in JP,60-238179,A were put in order, and a lower layer, an interlayer, and the upper layer were applied in the wet condition, respectively.

** Simultaneous spreading of a lower layer and the interlayer was carried out using the base material application-of-pressure mold extrusion coater shown in JP,63-88080,A, and the upper layer was applied in the wet condition with the base material application-of-pressure mold extrusion coater indicated by JP,60-238179,A next.

** The slit for the upper layers was added in the extrusion coater with the back up roll with the doctor function shown in JP,2-174965,A, and three-layer simultaneous spreading of a lower layer, an interlayer, and the upper layer was carried out in the wet condition.

[0061] The result of having measured the playback output of the various samples created using the coater and approach of above ** - ** by the same approach as an example 1 is shown in a table 10 - a table 12. As compared

with a table 13, ** - ** were also able to obtain the high playback output almost equivalent to an example 1 also in which the coater and approach whenever [orientation angle] as shown in a table 10 - a table 12. [in / in theta / 10 degrees - 90 degrees]

[0062]

[A table 10]

表１０　実施例２の①の再生出力

塗布装置及び方法	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
実施例２の①の場合の塗布装置及び方法による	0	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−4.7 −2.2 2.4 1.9 0.9 0.1 −3.9
	10	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−1.4 0.2 3.9 3.8 2.0 0.4 −2.1
	30	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.7 1.1 6.6 6.3 5.0 1.8 −2.0
	60	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.5 0.9 5.9 5.7 3.9 1.1 −2.8
	90	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.7 0.7 4.8 4.4 3.0 0.4 −4.0

[0063]

[A table 11]

表１１　実施例２の②の再生出力

塗布装置及び方法	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
実施例２の②の場合の塗布装置及び方法による	0	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−4.7 −2.3 2.3 2.0 0.8 0.1 −3.7
	１０	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−1.6 0.4 4.0 3.6 2.0 0.4 −2.3
	３０	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.8 1.1 6.5 6.3 5.2 1.9 −1.9
	６０	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.5 1.1 6.0 5.7 4.1 1.1 −2.9
	９０	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.7 0.8 4.7 4.2 2.9 0.3 −3.9

[0064]

[A table 12]

表１２　実施例２の③の再生出力

塗布装置及び方法	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
実施例２の③の場合の塗布装置及び上方による	0	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−4.8 −2.2 2.3 1.8 0.9 0.1 −3.8
	10	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−1.8 0.2 3.8 3.7 1.9 0.3 −2.4
	30	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.8 1.3 6.7 6.5 5.0 1.9 −1.9
	60	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.4 0.9 5.9 5.8 4.0 1.3 −2.7
	90	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.7 0.6 4.7 4.3 3.0 0.2 −3.9

[0065]

[A table 13]

表１３　Ａ／Ｅの再生出力

上層／下層	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
Ａ／Ｅ	30	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−7.7 −4.9 −2.0 1.0 0.8 −2.9 −5.1

[0066]

[A table 14]

表１４　（主配向方向・・・３０℃）

上層の厚み（μm）	中間層の厚み（μm）	下層の厚み（μm）	塗布性の評価	再生出力（dB）
0.3	0.05	2.0	×	−0.4
	0.10		○	3.4
	0.30		○	0.2
	0.50		○	7.5
	0.80		○	7.9
	0.85		○	7.9
0.03	0.3	2.0	△	−4.1
0.05			○	0.4
0.10			○	5.8
0.50			○	5.6
0.70			○	2.9
0.75			○	−0.2
0.3	0.3	0.30	○	−2.0
		0.50	○	1.0
		1.00	○	3.9
		2.00	○	6.2
		3.00	○	7.8
		3.50	○	7.9
		4.00	○	8.0

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing one embodiment of the coater for manufacturing the magnetic-recording medium of this invention.

[Drawing 2] It is the important section enlarged drawing of the coater shown in drawing 1 .

[Drawing 3] It is the schematic diagram showing one embodiment of the manufacturing facility for manufacturing the magnetic-recording medium of this invention.

[Drawing 4] It is an expanded sectional view in the middle of manufacture of the magnetic-recording medium of this invention.

[Drawing 5] It is the expanded sectional view of the magnetic-recording medium of this invention.

[Description of Notations]

1 Coater

6 Pocket for Lower Layers

7 Pocket for Interlayers

8 Pocket for Upper Layers

10 Slit for Lower Layers

11 Slit for Interlayers

12 Slit for Upper Layers

17a, 17b Magnet

18 Dryer

20 Base Material

21 Lower Layer

22 Interlayer

23 Upper Layer

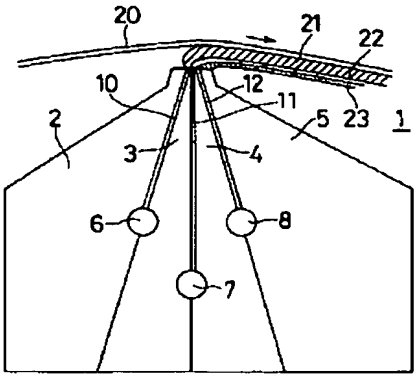
25 Magnetic Particle

26 Inorganic Particle

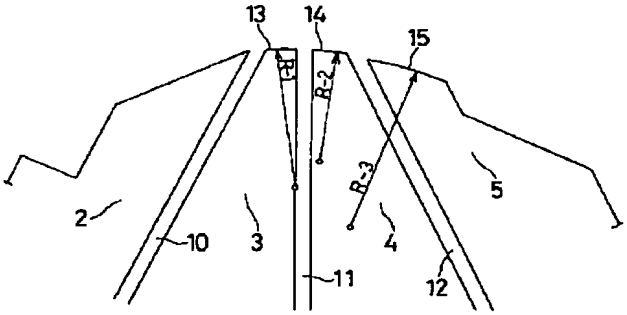
30 Manufacturing Installation of Magnetic-Recording Medium
32 Rolling-Up Roll
39 Rolling-Up Roll

DRAWINGS

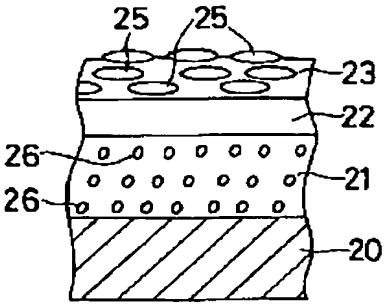
[Drawing 1]



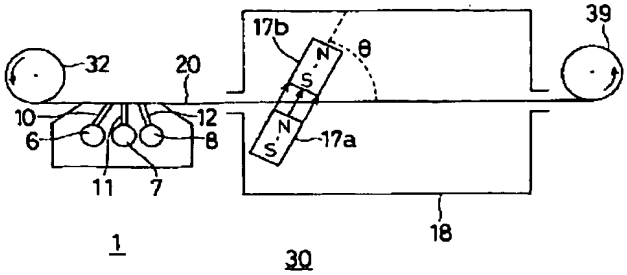
[Drawing 2]



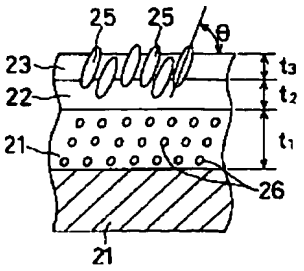
[Drawing 4]



[Drawing 3]



[Drawing 5]



(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)**公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平5－290353

(43)公開日　平成５年(1993)11月５日

(51)Int.Cl.[5]		識別記号	庁内整理番号	Ｆ Ｉ	技術表示箇所
Ｇ１１Ｂ	5/66		7303－5D		
	5/845	Ｚ	7303－5D		

審査請求　未請求　請求項の数４（全 23 頁）

(21)出願番号　特願平4－119750

(22)出願日　平成４年(1992)４月13日

(71)出願人　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者　柴田　徳夫
神奈川県小田原市扇町２丁目12番１号　富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者　高橋　伸輔
神奈川県小田原市扇町２丁目12番１号　富士写真フイルム株式会社内

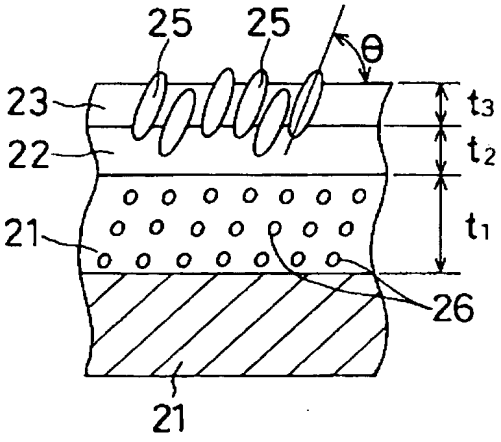
(74)代理人　弁理士　萩野　平　（外３名）

(54)【発明の名称】　磁気記録媒体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】　磁性層厚み方向への磁性粒子の配向が効果的に行われ良好な配向状態が維持された高密度記録に最適な磁気記録媒体及びその製造方法。

【構成】　無機粉末２６と樹脂を主成分とする下層２１と、樹脂を主成分とする中間層２２と、針状の強磁性粉末２５を含んで成る磁性層としての上層２３を夫々湿潤状態で非磁性支持体２０上に重層塗布し、かつ少なくとも中間層２２と上層２３をエクストルージョン型塗布装置により前記下層２１上に同時重層塗布した後、磁場配向手段によって前記上層２３に含まれている強磁性粉末２５を前記中間層２２の厚み方向に対し所定の角度を以て配向させながら、各層を乾燥、固化する磁気記録媒体の製造方法ならびにこの方法により製造された磁気記録媒体。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　非磁性支持体上に針状または粒状の強磁性体粉末を含んで成る磁性層を塗着した磁気記録媒体において、前記支持体上に無機粉末と樹脂を主成分とする下層と、該下層上に樹脂を主成分とする中間層と、該中間層上に前記針状もしくは粒状の強磁性体粉末を含んで成る磁性層としての上層との少なくとも三層を積層して成り、前記上層に含まれている前記強磁性体粉末がその下方端部を前記中間層中に所定の角度を以て浸入して成ることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項２】　前記上層膜厚が0.05～0.7 μm、前記中間層膜厚が0.1 ～0.8 μm 、前記下層膜厚が0.5 ～3.5 μmの範囲内（乾燥膜厚）にあることを特徴とする請求項１に記載の磁気記録媒体。

【請求項３】　無機粉末と樹脂を主成分とする下層と、樹脂を主成分とする中間層と、針状もしくは粒状の強磁性体粉末を含んで成る磁性層としての上層を夫々湿潤状態で非磁性支持体上に重層塗布し、かつ少なくとも前記中間層と上層をエクストルージョン型塗布方式により前記下層上に同時重層塗布した後、磁場配向手段によって前記上層に含まれている前記強磁性体粉末を前記中間層の厚み方向に対し所定の角度を以て配向させながら、各層を乾燥、固化することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項４】　前記上層中の強磁性体粉末の配向角度θが10°～90°であることを特徴とする請求項３に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気記録媒体の製造方法、特に磁性層内の磁性粒子が支持体方向に対し任意の角度の垂直成分を有しかつ高密度の記録が可能な磁気記録媒体及びその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】従来の例えば磁気テープ、フロッピーディスク等の磁気記録媒体は、一般に、帯状の非磁性支持体をその長手方向に連続移送しながらこの支持体上に、有機溶剤により溶解された結合剤中に強磁性微粒子を分散させてなる磁性塗布液を塗着し、次いで前記塗布液を乾燥固化させた後、所望の寸法に裁断あるいは打抜いて製造されている。特に近年において、磁気記録媒体の記憶容量を高めるために、磁気記録媒体の単位面積当りの情報記録密度を高めることの要望が益々強まっている。

【０００３】この、記録密度を高めるためには、磁気ヘッドから発生する書き込み磁束を微小な面積に集中しなければならず、磁気ヘッドも小型化され、これに伴って一般に発生磁束量も減少することが余儀なくされる。するとこのように減ぜられた微少量の磁束により磁化の方向を反転せしめる磁気記録層の体積も必然的に減ぜられる。このことは、磁気記録層の厚みを減少しなければ完全な磁化反転を生じさせることができないことを意味している。このような理由で、上記のごとく単位面積当りの情報記録密度を高める要望に応ずるためには、磁気記録層を薄層化することが必須の要件となってきている。

2

【０００４】また、上述の高密度化のための別の対策として磁性層の磁化容易軸を該磁性層の厚み方向（垂直）にしたいわゆる垂直磁気記録媒体、あるいは該厚み方向に対して特定の角度の垂直成分を付与した磁気記録媒体等がこれまでに種々提唱されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】ところが、この様な磁性層の磁化容易軸に垂直方向成分を付与する方法、すなわち垂直あるいは斜め配向は、これまでに通常の磁気記録媒体の平面に沿った配向に比べると磁性粒子を配向しても、その後の乾燥過程までの間にこの磁性粒子が平面方向に倒れ、塗布直後の状態に戻ってしまうので配向処理が難しかった。その理由として未乾燥の磁性層内において立たされた磁性粒子は、例えば支持体の移動に伴う振動や乾燥風による磁性層表面への風圧、さらには磁性層内の溶剤が蒸発するときが層内に生ずると思われる一種の液流動現象などにより極めて不安定な状態にあり、配向効果が低減されてしまうものと思われる。

【０００６】この配向戻り現象を防ぐために、磁性塗布液の粘度を上げることも考えられるが、従来、例えば特公平３－３８６５３号公報に開示されているように、磁性塗布液の粘度を特定化するとともに予備乾燥により磁性塗布液の粘度を適宜高めたりしているが、この場合最大の欠点は、その配向効果を高めようとすればするほど配向に多大なエネルギーを要することであった。

【０００７】このように、従来提唱されているこの様な方法を用いても、上述の理由により所望とするような方向に磁性粒子を極めて良好に配向しかつこの配向のまま該磁性粒子を固定するのは困難であった。本発明の目的は、前述した従来の磁性層厚み方向への磁性粒子の配向が効果的に行われ良好な配向状態が維持された高密度記録に最適な磁気記録媒体及びその製造方法を提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、非磁性支持体上に針状または粒状の強磁性体粉末を含んで成る磁性層を塗着した磁気記録媒体において、前記支持体上に無機粉末と樹脂を主体とする下層と、該下層上に樹脂を主成分とする中間層と、該中間層上に前記針状もしくは粒状の強磁性体粉末を含んで成る磁性層としての上層との少なくとも三層を積層して成り、前記上層に含まれている前記強磁性体粉末がその下方端部を前記中間層中に所定の角度を以て浸入して成ることを特徴とする磁気記録媒体により解決することができる。

【０００９】また、本発明の上記同様な課題は、無機粉末と樹脂を主成分とする下層と、樹脂を主成分とする中

間層と、針状もしくは粒状の強磁性体粉末を含んで成る磁性層としての上層を夫々湿潤状態で非磁性支持体上に重層塗布し、かつ少なくとも前記中間層と上層をエクストルージョン型塗布方式により前記下層上に同時重層塗布した後、磁場配向手段によって前記上層に含まれている前記強磁性体粉末を前記中間層の厚み方向に対し所定の角度を以て配向させながら、各層を乾燥、固化することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法により解決できる。

【００１０】

【実施態様】以下、添付図面を参照して発明の磁気記録媒体及びその製造方法の一実施態様を説明する。先ず、図３に示した磁気記録媒体の製造装置３０は、支持体２０をその送り出しロール３２から連続的に送り出して、巻き取りロール３９に巻き取るまでの一連の製造工程を行うものである。

【００１１】塗布ヘッドの横断面の全体を示す図１において、この塗布ヘッド１はポリエチレンテレフタレート等の可撓性の支持体２０上に三種類の塗布液により下層２１、中間層２２、上層２３を同時に塗布する同時重層塗布装置である。前記塗布ヘッド１は第一ブロック２、第二ブロック３、第三ブロック４および第四ブロック５の計４つのブロックによって構成されている。そして、前記各ブロック間の間隙によりスリット１０、１１、１２が構成され、又、前記各スリットはそれぞれ液溜め６、７、８が対応している。

【００１２】前記スリット１０及び前記スリット１２は前記スリット１１に対して適宜傾斜角度に構成されている。なお、前記塗布ヘッド１の材質はタングステンカーバイト等の超硬合金からなり、その幅方向の寸法は５００mm、前記スリット１０の長さは８０mm、前記スリット１１の長さは８０mm、前記スリット１２の長さは８０mmが夫々通常採用されている寸法である。又、前記各液溜め６、７、８の断面径は通常１５mmである。また、前記塗布ヘッド１に対する前記支持体２０の対面状態は、図示しない搬送ロール間に走行自在に支持された前記支持体２０に対して、中央の前記スリット１１が略直角になるように対向させて押しつけるような状態で塗布処理を実施している。

【００１３】また、前記塗布ヘッド１の各ドクターエッジ面は、図２に拡大して示すように最下層を形成する第一の塗布液を塗布する第一ドクターエッジ面１３、第二の塗布液を塗布する第二ドクターエッジ面１４、第三の塗布液を塗布する第三ドクターエッジ面１５から構成されている。前記各ドクターエッジ面１３、１４、１５は適宜湾曲した面に構成されており、その曲率半径Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３は通常０．５～１０mmの範囲に設定でき、又、該エッジ面の長さ、即ち前記支持体の走行方向の各幅は例えば０．３mm～５mmに構成されている。このような曲率並びに長さの各ドクター面により、前記各ドクターエッジ面による必要以上の液押圧を回避して塗布に必要な適当な塗布液圧を得ることができる。

【００１４】図３に示すように、前記送り出しロール３２から引き出された前記支持体２０は重層塗布装置１により、所定の塗布液が重層塗布される。この塗布液は、下層塗布液、すなわち先行する前記スリット１０から吐出される下層塗布液は非磁性塗布液であり、前記スリット１１から吐出される中間層は樹脂バインダーを主体とした非磁性塗布液であり、上層塗布液、すなわち最後方の前記スリット１２から吐出される上層塗布液は磁性塗布液である。この塗布工程に引き続いて磁石１７ａ、１７ｂにより配向が行われる。前記磁石１７ａ、１７ｂは前記支持体２０をはさみ込むように位置しており、かつ前記支持体２０の塗膜に対し所定角度（θ）の磁界を作用させて、磁性層中の磁性粒子２５（図４参照）を非磁性層側に引き寄せながら配向するように設置してある。すなわち、例えば前記磁石１７ａ，１７ｂにより前記上層２３中の磁性粒子２５を支持体側に引き寄せるようにされている。前記磁性粒子２５は針状形あるいは粒状であり、この斜め又は垂直配向により後述するようにその配向方向に沿って該磁性粒子２５が立ち上がるような力を受ける。これにより、前記磁性粒子２５を所定角度θに沿った向きに並べることができる。

【００１５】この配向の後に乾燥装置１８により各層の乾燥、固化を終了させ、その後に図示しないカレンダー処理等を行って前記巻き取りロール３９に巻き取る。図３に示した前記装置３０には前記磁石１７ａ、１７ｂが前記支持体２０の上下両側に配置された構成としたが、本発明においてはこのような構成に限るものではなく、磁石が支持体の裏面側に配置された構成でもよく、要は磁性粒子２５を前記支持体２０側に引きつける構成であればよい。また、前記中間層２２の非磁性層は樹脂バインダーを主成分にした塗布液であり、前記上層２３の磁性層の中の磁性粒子２５を除外した組成の粘度よりも大きい静止粘度を有している。

【００１６】本実施態様によれば、前記磁性塗布液及び非磁性塗布液を塗布した後に、該塗布液により形成された両層が未硬化の状態で、塗布面に対し所定角度θの磁界を作用させることにより、前記上層２３である磁性層中の磁性粒子２５を前記中間層２２側に引き寄せしながら配向する。この磁性粒子２５の移動させながら配向することにより、該磁性粒子同士が例えばその長手方向に繋がるように固まる凝集を回避できると共に、該粒子が配向磁場中で回転を付与されて配向される状態に近い従来の配向方式に比べると、該粒子は整列し易く配向効率を良くすることができる。

【００１７】また、前記中間層２２側に引き寄せられた前記磁性粒子２５は、該中間層２２の粘性力により保持される所謂非磁性層に該磁性粒子２５が植え込まれた状態となる。この中間層２２は、配向後の乾燥までの後工

程において配向状態を乱そうとする振動や外力等の諸要素に対して対向できる強固な保持力で前記磁性粒子２５を捕捉し支えることができる。さらに、前記上層２３の内磁性粒子２５を除外した組成を低粘度にできるので、配向により磁性層の磁性粒子２５が支持体側に移動し易く、該磁性層の表面側において磁性粒子２５以外の至極薄い低粘度層が形成され、これにより従来において磁性粒子２５により発生すると思われる層表面の凹凸を抑えることができる。また、前記上層２３の表面から突出した磁性粒子２５は、カレンダー処理により平滑化することができる。

【００１８】ここで、各層の機能および組成について簡単について述べる。前記下層２１は無機粉末２６の量及びサイズによって前記上層２３の表面性をコントロールすることができる。又、この上層２３は他の層に比べて比較的厚く塗布され、前記中間層２２と前記上層２３の薄層化を容易にする所謂ダミー層的役割を果たすことができる。さらに、前記上層２３により磁性層並びにテープ全体の剛性を向上させるなど機械的強度を高めたり、導電性のコントロールや、他の各層のチキソトロピー性を揃え同時重層塗布適性を高めることができる。前記下層２１の膜厚t_1（乾燥膜厚）は0.5 ～3.5 μmの範囲において良好な結果を得ることができた。また、前記下層２１の塗布液において前記無機粉末２６としては、例えば針状或は粒子状の適宜サイズのカーボンや平均粒子サイズが0.05μm程度のTiO_2などを３０～７０重量%、樹脂の量は３０～７０重量%程度の範囲にすることができる。

【００１９】前記中間層２２は前記磁性粒子２５の下方端部を捕捉保持して配向方向に沿って該磁性粒子２５を固定化する。また、導電性向上のための中継層的役割を果たすこともできる。前記中間層２２の膜厚t_2は0.1～0.8 μmの範囲において良好な結果を得ることができた。また、前記中間層２２の塗布液においは樹脂を５０～１００重量%、その他必要に応じて例えばカーボンなどの無機粉末を０～５０重量%程度混合することができる。前記上層２３は極めて薄層化されかつ前記磁性粒子２５の高充填されているので、デジタル信号等の高密度の記録再生の適性を向上させ、高域出力の向上とともに長時間記録を可能にする。前記上層２３の膜厚t_3は0.05～0.7 μmの範囲において良好な電磁変換特性を示すことができる。また、前記上層２３の塗布液においは、針状もしくは粒状の前記磁性粒子２５が略８０重量%、バインダーや他の樹脂を適宜分散させてある。なお、本発明における針状もしくは粒状の磁性粒子とは、その粒子形状において長軸と短軸との比率が1.2 以上、好ましくは1.5 以上の粒子をいう。

【００２０】前述の配向角度θは１０°～９０°の範囲において特に良好な結果を得ることができた。ここで、配向向きθを１０°～９０°の範囲にすると、前記磁性

粒子２５のサイズによってはその上端部分は前記上層２３のバインダーやその他樹脂等により画成された上面から突出（図５参照）する場合があるので、前記上層２３の厚さは、その粒子２５の上端をもって上表面レベルとする。一方、前記磁性粒子２５の下端は、配向磁界の作用力を受けて前記中間層２２の中に引き込まれて植え込み状態で捕捉され固定されるが、前記上層２３の下方面レベルは該層のバインダーやその他樹脂等により画成された境界面として、該上層２３の厚さを定めるものとする。

【００２１】本発明においては、前記支持体２０には従来の塗布型の磁気記録媒体に用いられていた支持体でよく、また磁性粉末並びにバインダーや溶剤、その他添加剤等も従来使用されている後述するようなものを使用することができる。ただし本発明においては、磁性塗布の処方を決定する際、磁性塗布液の磁性粒子２５を除いたときの静止粘度を考慮する必要がある。この磁性液の静止粘度の測定方法としては磁性塗布液の処方において磁性粒子２５を除いた液を調整し、芝浦システム製の同期電動回転粘度計、名称“ビスメトロン”等、にて測定することができる。

【００２２】また前記中間層液２２は、磁性層中で配向された前記磁性粒子２５を該中間層２２の植え込み固定するため、前記上層２３の粘度（磁性粒子を除いた粘度）よりも高いことが望ましい。本発明者らの実験によると前記磁性粒子２５を保持するために、通常、前記中間層２２の粘度は前述の粘度計で測定して２０センチポアズ以上あることが望ましいことが明らかになってきている。ただし、塗布工程を考慮すると塗布時に粘度が高いことはあまり好ましくない。そこで非磁性微粒子粉末を液中に分散し、液にチキソトロピー性を持たせることは有効である。

【００２３】さて、これら３種類の液を調整後、前記支持体２０上に前記下層２１を形成する塗布液、前記中間層２２を形成する塗布液、前記上層２３を形成する磁性塗布液順に前記各スリットから吐出されて同時重層塗布する。なお、重層塗布方法は特に限定するものではなく、既知の各種の方法を利用することができる。塗布後、各層が完全に硬化する前に、用途に合わせた任意の角度θに前記上層２３の磁性粒子２５を配向し、合わせて該磁性粒子２５を前記中間層２２に植え込み固定する。したがって、前記磁性粒子２５のサイズや配向角度によっては前記上層２３である磁性層の表面側は該磁性粒子２５が少なくなり、凹凸の極めて少ない連続層とでもいえる平滑性の高い層が形成することもできる。この連続層に潤滑剤や研磨剤等を混合しておけば乾燥後、上層（連続層が硬化したもの）が、媒体の走行性、耐久性等の向上に寄与することができる。また乾燥後、上層にあった前記磁性粒子２５のほぼ完全に下層側に移動した場合には、残された上層が必要以上に厚くなることによ

り、高密度記録に支障をきたすこともあるが、この場合は、その上層を掻きとるなどして調整することができる。なお、前記磁性粒子２５のサイズによっては上述したように前記上層２３の実質的な厚みよりも粒子サイズの方が大きくなる場合もあり、この場合には上述のように表面を掻き落とすようなことは当然必要ない。

【００２４】本発明の磁気記録媒体を構成する下層は、上述のように無機粉末と樹脂を主体とする層であって、この層に含まれる無機粉末によって特にテープ型媒体の場合にヘッドタッチ等で要求されるテープの剛性を確保することができる。この無機粉末の粒子形状、サイズおよび量によって磁性層の表面性をコントロールすることができ、特に微粒子化することによって高密度記録に必要な超平滑表面を得ることができる。さらにこの無機粉末と樹脂を主体とする下層は、塗布乾燥後のカレンダー工程で磁性層を高充填化、平滑化する際のクッション層の役割を果たす。また無機粉末として、帯電防止と下層液の剪断速度一粘度特性コントロールを目的としたカーボンブラックを含有させるのが好ましい。ここでいう無機粉末と樹脂を主体とする下層とは、塗布液中の揮発分を除く全固形分のうち、カーボンブラックを含む無機粉末と樹脂成分の合計が重量割合で５０％以上、望ましくは７０％以上を占めることを表わし、無機粉末として磁性粒子２５を含む場合には、高周波記録適性を考慮して下層単独での磁束密度が５００ガウス（Ｇａｕｓｓ）以下となるように磁性粒子２５の種類、量を選択する必要がある。

【００２５】本発明に使用できる無機粉末としては、具体的には金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機質化合物粉末である。無機化合物としては例えばα化率９０％以上のα－アルミナ、β－アルミナ、γ－アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α－酸化鉄、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化タクグステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、２硫化モリブデンなどが単独または組合せで使用される。本発明に用いられる無機粉末の具体的な例としては、住友化学製：ＡＫＰ－２０、ＡＫＰ－３０、ＡＫＰ－５０、ＨＩＴ－５０、ＨｉＴ－１００、日本化学工業社製：Ｇ５、Ｇ７、Ｓ－１、戸田工業社製：ＴＦ－１００、ＴＦ－１２０、ＴＦ－１４０、石原産業製：ＴＴＯ－５５、ＦＴ－１０００、ＦＴ－２０００、ＦＴＬ－１００、ＦＴＬ－２００、Ｍ－１、Ｓ－１、ＳＮ－１００、チタン工業製：ＥＣＴ－５２、ＳＴＴ－４Ｄ、ＳＴＴ－３０、ＳＴＴ－６５Ｃ、Ｙ－ＬＯＰ、Ｙ－ＬＯＰから得られたα－ヘマタイト、三菱金属製：Ｔ－１、日本触媒：ＮＳ－Ｏ、ＮＳ－３Ｙ、ＮＳ－８Ｙなどがあげられる。

【００２６】本発明に用いられるカーボンブラックとしてはゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製：ＢＬＡＣＫＰＥＡＲＬＳ　２０００、１３００、１０００、９００、８００、８８０、７００、ＶＵＬＣＡＮ　ＸＣ－７２、三菱化成工業社製：＃３２５０Ｂ、＃９５０、＃６５０Ｂ、＃９７０Ｂ、＃８５０Ｂ、コンロンビアカーボン社製：ＣＯＮＤＵＣＴＥＸ　ＳＣ、ＲＡＶＥＮ　８８００、８０００、７０００、５７５０、５２５０、９５００、２１００、２０００、１８００、１５００、１２５５、１２５０、アクゾー社製：ケッチェンブラックＥＣなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【００２７】本発明に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑系樹脂、熱硬化系樹脂、電子線硬化型、紫外線硬化型を含む反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑系樹脂としては、ガラス転移温度が－１００～１５０℃、数平均分子量が１０００～２００００、好ましくは１００００～１００００、重合度が約５０～１０００程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフエノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ－ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。

【００２８】これらの樹脂については朝倉書房発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭６２－２５６２１９号に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩

化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体の群から選ばれる少なくとも１種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組合せたものがあげられる。ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、COOM、SO_3M、OSO_3M、P＝O（OM）$_2$、O－P＝O（OM）$_2$、（以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基）、OH、NR^2、N^+R^3、Rは炭化水素基）、エポキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものを用いることが好ましい。このような極性基の量は10^{-1}～10^{-3}モル／gであり、好ましくは10^{-2}～10^{-6}モル／gである。

【００２９】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製：ＶＡＧＨ、ＶＹＨＨ、ＶＭＣＨ、ＶＡＧＦ、ＶＡＧＤ、ＶＲＯＨ、ＶＹＥＳ、ＶＹＮＣ、ＶＭＣＣ、ＸＹＨＬ、ＸＹＳＧ、ＰＫＨＨ、ＰＫＨＪ、ＰＫＨＣ、ＰＫＦＥ、日信化学工業社製：ＭＰＲ－ＴＡ、ＭＰＲ－ＴＡ５、ＭＰＲ－ＴＡＬ、ＭＰＲ－ＴＳＮ、ＭＰＲ－ＴＭＦ、ＭＰＲ－ＴＳ、ＭＰＲ－ＴＭ、電気化学社製：１０００Ｗ、ＤＸ８０、ＤＸ８１、ＤＸ８２、ＤＸ８３、日本ゼオン社製：ＭＲ１１０、ＭＲ１００、４００Ｘ１１０Ａ、日本ポリウレタン社製：ニッポランＮ２３０１、Ｎ２３０２、Ｎ２３０４、大日本インキ社製：パンデックスＴ－５１０５、Ｔ－Ｒ３０８０、Ｔ－５２０１、バーノックＤ－４００、Ｄ－２１０－８０、クリスボン６１０９、７２０９、東洋紡社製：バイロンＵＲ８２００、ＵＲ８３００、ＲＶ５３０、ＲＶ２８０、大日精化社製：ダイフェラミン４０２０、５０２０、５１００、５３００、９０２０、９０２２、７０２０、三菱化成社製：ＭＸ５００４、三洋化成社製：サンプレンＳＰ－１５０、旭化成社製：サランＦ３１０、Ｆ２１０などがあげられる。

【００３０】樹脂を主体とする中間層は、磁場吸引を含む配向処理により、上層に含まれる針状の強磁性粉末を固定化する役割を果たす。磁性粉末は、稲を田に植えるが如く、一本一本が密にこの中間層に突き刺されている形態が高密度記録に対して最も好ましいが、単に中間層と混合された状態でも構わない。このような状態を作るためには、塗布適性を確保できる範囲内で該中間層の静止粘度を極力高める必要があり、２０センチポアズ（ｃｅｎｔｉｐｏｉｓｅ）以上であることが望ましい。ここでいう樹脂を主体とする中間層とは、塗布液中の揮発分を除く全固形分のうち、樹脂成分が重量割合で５０％以上を占めることを表わし、樹脂成分以外に潤滑剤や前記のようなカーボンブラックを含む無機粉末を含有していても構わない。この層の樹脂としては、ＥＢ硬化型、紫外線硬化型等の反応性樹脂を含む前記下層同様のものを用いることができる。中間層の厚みは、前記のような機能を満たせれば必要以上に厚くする必要はなく、１μｍ以下、さらに望ましくは０．５μｍ以下でよい。上層記録層用の針状もしくは粒状の強磁性粉末としては、γ－Fe_2O_x（ｘ＝１．３３～１．５）、Ｃｏ変性のγ－Fe_2O_x（ｘ＝１．３３～１．５）、Ｆｅ、ＮｉまたはＣｏを主成分とする強磁性合金微粉末など公知の針状もしくは粒状の粒子を使用することができる。これらの強磁性粉末には、所定の元素以外にＡｌ、Ｓｉなどを含んでいても構わず、また分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで前処理することもできる。また、高密度記録を達成するためには、強磁性粉末を極力高充填しなければならないため、上層液に含まれる樹脂、研磨剤、潤滑剤等の添加物は、最小限の量とするのが好ましく、また上層の記録層の厚みとしては、飽和磁束が０．０１～０．３０マクスウェル（Ｍａｘｗｅｌｌ）となるよう設定する必要がある。

【００３１】本発明の上層磁性層に用いられる結合剤は強磁性粉末に対し、５～５０重量%の範囲、好ましくは１０～３０%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は、５～３０重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は２～２０重量%、ポリイソシアネートは２～２０重量%の範囲でこれらを組合せて用いるのが好ましい。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が－５０～１００℃、破断伸びが１００～２０００%、破断応力は０．０５～１０ｋｇ／ｃｍ^2、降伏点は０．０５～１０ｋｇ／ｃｍ^2が好ましい。本発明の磁気記録媒体は三層からなる。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ各層で変えることはもちろん可能である。

【００３２】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、４－４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン－１，５－ジイソシアネート、ｏ－トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製：コロネートＬ、コロネートＨＬ、コロネート２０３０、コロネート２０３１、ミリオネートＭＲ、ミ

リオネートＭＴＬ、武田薬品社製：タケネートＤ－１０２、タケネートＤ－１１０Ｎ、タケネートＤ－２００、タケネートＤ－２０２、住友バイエル社製：デスモジュールＬ、デスモジュールＩＬ、デスモジュールＮ、デスモジュールＨＬ等があり、これらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで下層非記録層、上層記録層ともに用いることができる。

【００３３】本発明の上層記録層、即ち磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は５～５００m^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量は１０～４００ｍｌ／１００ｇ、粒子径は５ｍμｍ～３００ｍμｍ、ｐＨは２～１０、含水率は０．１～１０％、タップ密度は０．１～１ｇ／ｃｃが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製：ＢＬＡＣＫＰＥＡＲＬＳ２０００、１３００、１０００、９００、８００、７００、ＶＵＬＣＡＮＸＣ－７２、旭カーボン社製：＃８０、＃６０、＃５５、＃５０、＃３５、三菱化成工業社製：＃２４００Ｂ、＃２３００、＃９００、＃１０００、＃３０、＃４０、＃１０Ｂ、コンロンビアカーボン社製：ＣＯＮＤＵＣＴＥＸ　ＳＣ、ＲＡＶＥＮ　１５０、５０、４０、１５などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は強磁性粉末に対する量の０．１～３０％で用いることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは第一層、即ち、下層非記録層、第二層、即ち上層記録層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、ｐＨなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能てある。例えば、下層に導電性の高いカーボンブラックを用いることにより帯電を防止し、上層記録層に粒子径の大きいカーボンブラックを用い摩擦係数を下げるなどがあげられる。本発明の上層記録層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【００３４】本発明の上層記録層に用いられる研磨剤としては、α化率９０％以上のα－アルミナ、β－アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α－酸化鉄、コランダム、人造ダイアモンド、窒化珪素、炭化珪素チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース６以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が９０％以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の平均粒子サイズは０．０１～２μｍが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組合せたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は０．３～２ｇ／ｃｃ、含水率は０．１～５％、ｐＨは２～１１、比表面積は１～３０m^2／ｇ、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製：ＡＫＰ－２０、ＡＫＰ－３０、ＡＫＰ－５０、ＨＩＴ－５０、日本化学工業社製：Ｇ５，Ｇ７，Ｓ－１、戸田工業社製：１００ＥＤ，１４０ＥＤ、などがあげられる。本発明に用いられる研磨剤は各層で種類、量および組合せを変え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理したのち、磁性塗料中に添加してもかまわない。本発明の磁気記録媒体の上層記録層表面および上層記録端面に存在する研磨剤は５個／１００μm^2以上が好ましい。

【００３５】本発明に使用される添加剤としては、潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフエニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数１０～２４の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、およびこれらの金属塩（Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｕなど）または、炭素数１２～２２の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数１２～２２のアルコキシアルコール、炭素数１０～２４の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数２～１２の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数８～２２の脂肪酸アミド、炭素数８～２２の脂肪族アミンなどが使用できる。これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチ

ン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、などがあげられる。

【００３６】また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフエノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルフォン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベタイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも１００％純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は３０％以下が好ましく、さらに好ましくは１０％以下である。本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は各層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、各層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する。沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する。界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を下層非記録層で多くして潤滑効果を向上させるなどが考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。

【００３７】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない。例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。本発明で使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製：ＮＡＡ－１０２，ＮＡＡ－４１５，ＮＡＡ－３１２，ＮＡＡ－１６０，ＮＡＡ－１８０，ＮＡＡ－１７４，ＮＡＡ－１７５，ＮＡＡ－２２２，ＮＡＡ－３４，ＮＡＡ－３５，ＮＡＡ－１７１，ＮＡＡ－１２２，ＮＡＡ－１４２，ＮＡＡ－１６０，ＮＡＡ－１７３Ｋ，ヒマシ硬化脂肪酸，ＮＡＡ－４２，ＮＡＡ－４４，カチオンＳＡ，カチオンＭＡ，カチオンＡＢ，カチオンＢＢ，ナイミーンＬ－２０１，ナイミーンＬ－２０２，ナイミーンＳ－２０２，ノニオンＥ－２０８，ノニオンＰ－２０８，ノニオンＳ－２０７，ノニオンＫ－２０４，ノニオンＮＳ－２０２，ノニオンＮＳ－２１０，ノニオンＨＳ－２０６，ノニオンＬ－２，ノニオンＳ－２，ノニオンＳ－４，ノニオンＯ－２，ノニオンＬＰ－２０Ｒ，ノニオンＰＰ－４０Ｒ，ノニオンＳＰ－６０Ｒ，ノニオンＯＰ－８０Ｒ，ノニオンＯＰ－８５Ｒ，ノニオンＬＴ－２２１，ノニオンＳＴ－２２１，ノニオンＯＴ－２２１，モノグリＭＢ，ノニオンＤＳ－６０，アノンＢＦ，アノンＬＧ，ブチルステアレート，ブチルラウレート，エルカ酸、関東化学社製：オレイン酸、竹本油脂社製：ＦＡＬ－２０５，ＦＡＬ－１２３、新日本理化社製：エヌジエルブＬＯ，エヌジョルブＩＰＭ，サンソサイザーＥ４０３０、信越化学社製：ＴＡ－３，ＫＦ－９６，ＫＦ－９６Ｌ，ＫＦ－９６Ｈ，ＫＦ４１０，ＫＦ４２０，ＫＦ９６５，ＫＦ５４，ＫＦ５０，ＫＦ５６，ＫＦ－９０７，ＫＦ－８５１，Ｘ－２２－８１９，Ｘ－２２－８２２，ＫＦ－９０５，ＫＦ－７００，ＫＦ－３９３，ＫＦ－８５７，ＫＦ－８６０，ＫＦ－８６５，Ｘ－２２－９８０，ＫＦ－１０１，ＫＦ－１０２，ＫＦ－１０３，Ｘ－２２－３７１０，Ｘ－２２－３７１５，ＫＦ－９１０，ＫＦ－３９３５、ライオンアーマー社製：アーマイドＰ，アーマイドＣ，アーモスリップＣＰ、ライオン油脂社製：デュオミンＴＤＯ、日清製油社製：ＢＡ－４１Ｇ、三洋化成社製：ブロファン２０１２Ｅ，ニューポールＰＥ６１，イオネットＭＳ－４００，イオネットＭＯ－２００，イオネットＤＬ－２００，イオネットＤＳ－３００，イオネットＤＳ－１０００，イオネットＤＯ－２００などがあげられる。

【００３８】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも１００％純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は３０％以下が好ましく、さらに好ましくは１０％以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要ならば各層でその種類、量を変えてもかまわない。

下層に揮発性の高い溶媒を用い表面性を向上させる、相対的に下にある層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、上層記録層の溶解性パラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例としてあげられるがこれらの例に限られたものではないことは無論である。

【００３９】非磁性支持体の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは０．１～２μｍ、好ましくは０．３～１．０μｍである。これらの下塗り層、バックコート層は公知のものが使用できる。本発明に用いられる非磁性支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルフォン、アラミド、芳香族ポリアミドなどの公知のフイルムが使用できる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、液接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。本発明の目的を達成するには、非磁性支持体として中心線平均表面粗さが０．０３μｍ以下、好ましくは０．０２μｍ以下、さらに好ましくは０．０１μｍ以下のものを使用する必要がある。また、これらの非磁性支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、１μｍ以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはＣａ，Ｓｉ，Ｔｉなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末があげられる。本発明に用いられる非磁性支持体のテープ走行方向のＦ－５値は好ましくは５～５０ｋｇ／ｍｍ²、テープ幅方向のＦ－５値は好ましくは３～３０ｋｇ／ｍｍ²であり、テープ長手方向のＦ－５値がテープ幅方向のＦ－５値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

【００４０】又、非磁性支持体のテープ走行方向および幅方向の１００℃３０分での熱収縮率は好ましくは３％以下、さらに好ましくは１．５％以下、８０℃３０分での熱収縮率は好ましくは１％以下、さらに好ましくは０．５％以下である。破断強度は両方向とも５～１００ｋｇ／ｍｍ²、弾性率は１００～２０００ｋｇ／ｍｍ²が好ましい。本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ２段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を２つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

【００４１】本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を一部の工程として用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより本発明の磁気記録媒体の高いＢｒを得ることができる。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は強磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の３０％以上が好ましい）および強磁性粉末１００部に対し１５～５００部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特願昭６２－２６４７２２号、特願昭６２－２３６８７２号に記載されている。さらに、カレンダー処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用する。また、金属ロール同志で処理することもできる。処理温度は、好ましくは７０℃以上、さらに好ましくは８０℃以上である。線圧力は好ましくは２００ｋｇ／ｃｍ、さらに好ましくは３００ｋｇ／ｃｍ以上であり、その速度は２０ｍ／分以上７００ｍ／分以下の範囲である。

【００４２】本発明の磁気記録媒体の上層記録層面およびその反対面のＳＵＳ４２０Ｊに対する摩擦係数は好ましくは０．５以下、さらに０．３以下、表面固有抵抗は好ましくは10^{-5}～10^{-12}オーム／ｓｑ、上層記録層の０．５％伸びでの弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは１００～２０００ｋｇ／ｍｍ²、破断強度は好ましくは１～３０ｋｇ／ｃｍ²、磁気記録媒体の弾性率は走行方向、長手方向とも好ましくは１００～１５００ｋｇ／ｍｍ²、残留のびは好ましくは０．５％以下、１００℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは１％以下、さらに好ましくは０．５％以下、もっとも好ましくは０．１％以下である。上層記録層中に含まれる残留溶媒は好ましくは１００ｍｇ／ｍ²以下、さらに好ましくは１０ｍｇ／ｍ²以下であり、上層記録層に含まれる残留溶媒が下層、中間層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。

【００４３】各層が有する空隙率は、ともに好ましくは３０容量％以下、さらに好ましくは１０容量％以下である。本発明の磁気記録媒体の各層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、上層記録層の弾性率を高くし、走行耐久性を向上させると同時に下層・中間層の弾性率を上層記録層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当たりを良くするなどである。飽和磁束が０．０１～０．３０マクスウェル（Ｍａｘｗｅｌｌ）となるような磁性層薄膜を単独で形成するには、前記の通り塗布、配向上の問題を生ずるため、各層がウェットの状態で逐次あるいは同時に下層、中間層、上層を形成する必要がある。このような三層を欠陥なく均一な厚みで形成するためには種々の塗布装置があるが、例えば以下(1)～(4)に示すようなエク

ストルージョン型塗布装置を用いることができる。

【００４４】(1) 特公昭１－３４６６３号、特公昭１－４６１８６号、特開昭５８－１０９１６２号、特開昭６０－２３８１７９号、特開平２－２６５６７２号、特開昭６３－２００６９号等に示される単層用支持体加圧型エクストルージョン塗布装置を３台並べて各層がウェット状態で三層を塗布する。

(2) 特開昭５８－１０９１６２号、特開昭６３－８８０８０号、特開平２－１７９７１号、特開平２－２６５６７２号等に示される同時２層塗布用支持体加圧型エクストルージョン塗布装置を用いて三層のうちの任意の２層を形成し、残りの１層を(1) の単層用支持体加圧型エクストルージョン塗布装置で塗布する。

(3) 上記(1) に示した公知例の支持体加圧型のエクストルージョン塗布装置において、装置内に３つのポケット並びにスリットを形成して、三層を同時塗布する。

(4) 可撓性支持体への塗布で一般的に用いられているグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、バックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、上記(1) に示した公知例の単層用支持体加圧型エクストルージョン塗布装置を２台並べるか、上記(2) の公知例の塗布装置により中間層、上層を塗布する。

【００４５】なお、磁性粒子２５の凝集を防止するためには、特開昭６２－９５１７４号や特開平２－２３６９６８号に開示されているような方法により塗布装置内部で塗布液に剪断を付与するのが望ましい。配向及び磁場吸引方法としては、支持体の反塗布面側に１つ以上の永久磁石、電磁石を置いたり、両側に異極対向の永久磁石、電磁石を設置して斜めあるいは垂直磁場中を通過させる方法を用いることができるが、これらの方法に限るものではない。また、塗布層を完全に固化しない状態まで乾燥した後、前記のような磁場中を通過させてもよい。下層、中間層、上層の少なくとも１層に電子線あるいは紫外線硬化型等の反応性樹脂を用い、電子線、紫外線等の照射によって塗布層を硬化させることができる。また、前記の配向及び磁場吸引を電子線、紫外線等の照射中に行なうこともできる。電磁変換特性を向上させるためには、磁性体をできる限り密に充填させる必要があるため、磁性体分散液に含まれる樹脂やカーボン、研磨剤等の各種添加剤の量を極少として塗膜を形成する必要がある。この場合、確かに電磁変換特性は向上するが、防錆性、走行性が低下し、蒸着型の磁気記録媒体に類似の問題点を生ずる場合がある。この問題点を解決するためには、化学的気相成長(ＣＶＤ)、プラズマＣＶＤ等によるカーボンなどの保護薄膜や潤滑液の塗布による潤滑膜の形成が有効な手段となる。蒸着型の磁性層がほぼ全て金属で構成されているのに対し、塗布型の磁性層には、極少の樹脂が存在するため、これら保護薄膜や潤滑膜の効果は、さらに顕著なものとなる。

【００４６】

【発明の効果】以上のべたように、本発明は無機粉末と樹脂を主成分とする下層と、樹脂を主成分とする中間層と、針状もしくは粒状の強磁性粉末(磁性粒子)を含む上層との三層を非磁性支持体に形成するので、前記下層をダミー層とするもとができ前記上層及び中間層を極めて薄層化できるだけでなく、下層内の無機粉末により前記上層の表面性をコントロールしたり、磁気記録媒体の剛性を向上させるなど機械的強度を高めたり、更には導電性のコントロールや、同時重層塗布適性を高めることができる。又、前記各層がウェット状態で少なくとも中間層、上層を塗布形成した後、この各層が未硬化の状態で、前記上層に含まれる強磁性粉末の少なくとも一部が前記中間層に、立ち上がるように配向処理されるので、前記中間層が前記磁性粒子の下方端部を保持して配向方向に沿って該磁性粒子を固定化することができ、配向効果を十分に発揮できる。したがって、本発明によれば、磁性層の薄層化が容易であると共に磁性粒子の配向が効果的にできかつこの良好な配向状態を維持しながら磁性層の固化を可能とするものであって、デジタル信号等の高密度の記録再生の適性を向上させ、高域出力の向上とともに長時間記録を可能にする磁気記録媒体及びその製造方法を提供することができる。

【００４７】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例により本発明の効果をより一層明確にすることができる。下記表１乃至表５には、非磁性塗布液及び磁性塗布液の組成を示す。下記組成成分の塗布液を各々ボールミルに入れて１０．５時間混合分散して塗布液Ａ，Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅを調整した。

【００４８】

【表１】

19　　20

塗布液Ａ （組成）	
Ｆｅ／Ｚｎ／Ｎｉ（９２：４：４の重量比）粉末 （長径方向の平均粒径０．２０μｍの針状粒子、 長軸／短軸比＝１０、抗磁力１６００エルステッド）	３００重量部
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体 （共重合比　８７：１３、重合度４００）	３０重量部
導電性カーボン（平均粒子サイズ０．０５μｍ）	２０重量部
ポリアミド樹脂（アミン価３００）	１５重量部
レシチン	６重量部
シリコンオイル（ジメチルポリシロキサン）	３重量部
シクロヘキサノン	３００重量部
メチルエチルケトン	３００重量部
ｎ－ブタノール	１００重量部

上記塗布液Ａの粘度を測定した結果、剪断速度が5×10^{2} ｓｅｃ$^{-1}$において０．９ｐｏｉｓｅを示した。

【００４９】　　【表２】

21　　22

塗布液Ｂ （組成）	
Ｆｅ／Ｚｎ／Ｎｉ（９２：４：４の重量比）粉末 （長径方向の平均粒径０．１０μｍの針状粒子、 長軸／短軸比＝６、抗磁力１６００エルステッド）	３００重量部
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体 （共重合比　８７：１３、重合度４００）	３０重量部
導電性カーボン（平均粒子サイズ０．０５μｍ）	２０重量部
ポリアミド樹脂（アミン価３００）	１５重量部
レシチン	６重量部
シリコンオイル（ジメチルポリシロキサン）	３重量部
シクロヘキサノン	３００重量部
メチルエチルケトン	３００重量部
ｎ－ブタノール	１００重量部

上記塗布液Ｂの粘度を測定した結果、剪断速度が5×10^{2} ｓｅｃ$^{-1}$において１．７ｐｏｉｓｅを示した。

【００５０】　　＊　＊【表３】

塗布液Ｃ （組成）	
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体 （共重合比　８７：１３、重合度８００）	３００重量部
導電性カーボン（平均粒子サイズ０．０５μｍ）	２０重量部
シクロヘキサノン	１００重量部
メチルエチルケトン	５０重量部
ｎ－ブタノール	５０重量部

上記塗布液Ｃの粘度を測定した結果、剪断速度が5×10^{2} ｓｅｃ$^{-1}$において２．２ｐｏｉｓｅを示した。

【００５１】　　【表４】

23　　24

塗布液Ｄ （組成）	
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体 （共重合比　８７：１３、重合度８００）	３００重量部
ポリエステルポリウレタン（分子量５００００）	１００重量部
導電性カーボン（平均粒子サイズ０．０５μｍ）	２０重量部
シクロヘキサノン	１００重量部
メチルエチルケトン	５０重量部
ｎ－ブタノール	５０重量部

上記塗布液Ｄの粘度を測定した結果、剪断速度が５×１０^{2} ｓｅｃ$^{-1}$において３．４ｐｏｉｓｅを示した。

【００５２】　　【表５】

25　　26

塗布液Ｅ （組成）	
TiO_2 粉末 （平均一次粒径０．２０μｍ、S_{BET} 値：１８m^2／ｇ）	３００重量部
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体 （共重合比　８７：１３、重合度４００）	３０重量部
導電性カーボン（平均粒子サイズ０．０５μｍ）	２０重量部
ポリアミド樹脂（アミン価３００）	１５重量部
レシチン	6重量部
シリコンオイル（ジメチルポリシロキサン）	3重量部
シクロヘキサノン	５００重量部
ｎ－ブタノール	１００重量部

上記塗布液Ｅの粘度を測定した結果、剪断速度が５×１０^2 ｓｅｃ$^{-1}$において０．８ｐｏｉｓｅを示した。

【００５３】（実施例１）前記Ａ～Ｅの塗布液による上層／中間層／下層の構成としてＡ／Ｃ／Ｅ、Ａ／Ｄ／Ｅ、Ｂ／Ｃ／Ｅ、Ｂ／Ｄ／Ｅの４通りを選択して、三層同時塗布型の支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により三層を形成した後、配向、乾燥、カレンダー処理を行なって評価サンプルを作成した。この評価サンプルの製造条件の詳細を以下に示す。

（支持体条件）

・材質　　ポリエチレンテレフタレートフイルム
・厚さ　　８μｍ
・幅　　３００ｍｍ
・張力　　１５ｋｇｗ／ｍ
・走行（塗布）速度　　２００ｍ／ｍｉｎ

【００５４】使用した塗布装置および塗布方法は、図１に示す形状の三層同時塗布型の支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により、乾燥、カレンダー後の厚みを変えることで磁束を変化させて各種サンプルを作成した。なお磁束は、主配向方向は東英工業（株）製の振動試料型磁力計ＶＳＭを用いて測定した。塗膜厚みは、カレンダー処理後の乾燥膜厚で下層は、２．０μｍ、中間層厚みは０．３μｍとし、上層厚みを変化させて評価サンプルを作成した。なお、各層の膜厚に関しては別途多数のサンプルを表１４に如く作成した結果、表１４に示すように前記上層が0.05～0.7 μｍ、前記中間層が0.1～0.8 μｍ、前記下層が0.5 ～3.5 μｍの乾燥膜厚に構成された場合において良好な塗布が実施でいると共に特性についても良好な結果を得ることができた。

【００５５】配向装置及びその方法は、図３に示すように、乾燥装置内に３６００ガウスのサマリウム－コバルト系の異極対向永久磁石を支持体の裏面側から１０ｍｍ、表面側から１５ｍｍの距離に設置し、支持体面に対する主磁場方向を変化させることにより、主配向方向がそれぞれ０°、１０°、３０°、６０°、９０°のサンプルを作成した。なお、主配向方向は東英工業（株）製の振動試料型磁力計ＶＳＭを用いて、磁場強度５キロエルステッド（ｋ Ｏｅ）で角度５°おきに配向度を測定することにより求めた。以上の装置及び方法で作成した各種サンプルにおいて、市販の８ｍｍビデオテープレコーダー（富士写真フィルム製のＦＵＪＩＸ－８）を用いて７ＭＨｚの単一波を記録した場合の再生出力を表６～表９に示す。なお、表６～表９に示した再生出力の値は、市販の８ｍｍビデオテープで富士写真フィルム製のＦＵＪＩＳＵＰＥＲ　ＨＧ　Ｐ６－１２０を０ｄＢとしたときの値である。表６～表９に示す通り、本発明のサンプ

ルは、飽和磁束が０．０１～０．３０（Ｍａｘｗｅｌ１）の範囲において、配向角度θが１０°～９０°の範囲で比較例である表１３に示す基準サンプルよりも高い出力を示し、デジタル記録を含む高周波記録に適していることがわかる。なお、表１３に示す比較例において　＊

＊は、配向角度３０°、中間層のない塗布であり上層／下層にはＡ／Ｅを使用して、他の条件は上記実施例の場合と同様の条件とした。

【００５６】

【表６】

表６　Ａ／Ｃ／Ｅの再生出力

上層／中間層／下層	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
Ａ／Ｃ／Ｅ	０	０．００５	－４．７
		０．０１０	－２．１
		０．０５０	２．４
		０．１００	１．９
		０．２００	０．８
		０．３００	０
		０．４００	－３．９
	１０	０．００５	－１．４
		０．０１０	０．１
		０．０５０	３．９
		０．１００	３．７
		０．２００	２．１
		０．３００	０．３
		０．４００	－２．２
	３０	０．００５	－０．７
		０．０１０	１．０
		０．０５０	６．５
		０．１００	６．２
		０．２００	５．１
		０．３００	１．９
		０．４００	－２．１
	６０	０．００５	－０．５
		０．０１０	０．９
		０．０５０	５．８
		０．１００	５．７
		０．２００	４．０
		０．３００	１．１
		０．４００	－２．９
	９０	０．００５	－０．８
		０．０１０	０．５
		０．０５０	４．８
		０．１００	４．４
		０．２００	３．１
		０．３００	０．４
		０．４００	－３．９

【００５７】

【表７】

29　　30

表７　Ａ／Ｄ／Ｅの再生出力

上層／中間層／下層	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
Ａ／Ｄ／Ｅ	０	０．００５	－４．５
		０．０１０	－２．１
		０．０５０	２．６
		０．１００	２．１
		０．２００	０．９
		０．３００	０．２
		０．４００	－３．２
	１０	０．００５	－１．３
		０．０１０	０．２
		０．０５０	４．１
		０．１００	３．８
		０．２００	２．４
		０．３００	０．８
		０．４００	－１．９
	３０	０．００５	－０．４
		０．０１０	１．３
		０．０５０	７．０
		０．１００	６．７
		０．２００	５．４
		０．３００	２．１
		０．４００	－１．７
	６０	０．００５	－０．４
		０．０１０	０．９
		０．０５０	６．０
		０．１００	５．９
		０．２００	４．４
		０．３００	１．３
		０．４００	－２．５
	９０	０．００５	－０．５
		０．０１０	０．５
		０．０５０	５．１
		０．１００	４．８
		０．２００	３．４
		０．３００	０．６
		０．４００	－３．４

【００５８】　　【表８】

31　　32

表８　Ｂ／Ｃ／Ｅの再生出力

上層／中間層／下層	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
Ｂ／Ｃ／Ｅ	０	０．００５	－３．５
		０．０１０	－１．２
		０．０５０	３．６
		０．１００	３．２
		０．２００	１．８
		０．３００	１．１
		０．４００	－２．０
	１０	０．００５	－０．９
		０．０１０	０．６
		０．０５０	５．１
		０．１００	５．０
		０．２００	３．５
		０．３００	１．９
		０．４００	－０．９
	３０	０．００５	－０．１
		０．０１０	２．３
		０．０５０	８．４
		０．１００	７．６
		０．２００	６．４
		０．３００	２．９
		０．４００	－０．５
	６０	０．００５	－０．２
		０．０１０	１．９
		０．０５０	７．４
		０．１００	６．８
		０．２００	５．６
		０．３００	２．４
		０．４００	－１．５
	９０	０．００５	－０．３
		０．０１０	１．１
		０．０５０	５．９
		０．１００	５．１
		０．２００	４．４
		０．３００	１．３
		０．４００	－２．５

【００５９】　　【表９】

表９　Ｂ／Ｄ／Ｅの再生出力

上層／中間層／下層	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
Ｂ／Ｄ／Ｅ	０	０．００５	－３．７
		０．０１０	－１．２
		０．０５０	３．７
		０．１００	３．４
		０．２００	２．０
		０．３００	１．１
		０．４００	－２．２
	１０	０．００５	－１．０
		０．０１０	０．４
		０．０５０	５．０
		０．１００	４．８
		０．２００	３．２
		０．３００	１．７
		０．４００	－１．２
	３０	０．００５	－０．２
		０．０１０	２．４
		０．０５０	８．６
		０．１００	７．６
		０．２００	６．６
		０．３００	３．１
		０．４００	－０．４
	６０	０．００５	－０．１
		０．０１０	２．０
		０．０５０	７．５
		０．１００	６．８
		０．２００	５．７
		０．３００	２．５
		０．４００	－１．４
	９０	０．００５	－０．２
		０．０１０	１．２
		０．０５０	６．１
		０．１００	５．４
		０．２００	４．５
		０．３００	１．４
		０．４００	－２．１

【００６０】（実施例２）上層／中間層／下層を前記塗布液Ａ／Ｃ／Ｅとして実施例１と異なった塗布装置により三層を形成した場合の実施例を以下に示す。なお、支持体条件、配向装置及びその方法、塗膜厚みに関しては実施例１と同一とした。塗布装置及び塗布方法は下記の三種類の場合について実施した。

①　特開昭６０－２３８１７９号公報に示された支持体加圧型エクストルージョン塗布装置を３台並べてそれぞれ下層、中間層、上層をウェット状態で塗布した。

②　特開昭６３－８８０８０号公報に示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置を用いて下層、中間層を同時塗布し、次に特開昭６０－２３８１７９号公報に開示された支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層をウェット状態で塗布した。

③　特開平２－１７４９６５号公報に示されたドクター機能を持ったバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置において上層用のスリットを付加し、下層、中間層、上層をウェット状態で三層同時塗布した。

【００６１】以上①～③の塗布装置及び方法を用いて作成した各種サンプルの再生出力を実施例１と同一の方法で測定した結果を表１０～表１２に示す。表１０～表１２に示す通り、表１３と比較して①～③も配向角度θが１０°～９０°においてのいずれの塗布装置及び方法においても実施例１とほぼ同等の高い再生出力を得ることができた。

【００６２】

【表１０】

35　　36

表１０　実施例２の①の再生出力

塗布装置及び方法	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
実施例２の①の場合の塗布装置及び方法による	0	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−4.7 −2.2 2.4 1.9 0.9 0.1 −3.9
	１０	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−1.4 0.2 3.9 3.8 2.0 0.4 −2.1
	３０	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.7 1.1 6.6 6.3 5.0 1.8 −2.0
	６０	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.5 0.9 5.9 5.7 3.9 1.1 −2.8
	９０	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.7 0.7 4.8 4.4 3.0 0.4 −4.0

【００６３】　　【表１１】

37　　38

表１１　実施例２の②の再生出力

塗布装置及び方法	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
実施例２の②の場合の塗布装置及び方法による	0	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−4.7 −2.3 2.3 2.0 0.8 0.1 −3.7
	10	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−1.6 0.4 4.0 3.6 2.0 0.4 −2.3
	30	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.8 1.1 6.5 6.3 5.2 1.9 −1.9
	60	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.5 1.1 6.0 5.7 4.1 1.1 −2.9
	90	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.7 0.8 4.7 4.2 2.9 0.3 −3.9

【００６４】　　【表１２】

表１２　実施例２の③の再生出力

塗布装置及び方法	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
実施例２の③の場合の塗布装置及び上方による	0	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−4.8 −2.2 2.3 1.8 0.9 0.1 −3.8
	10	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−1.8 0.2 3.8 3.7 1.9 0.3 −2.4
	30	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.8 1.3 6.7 6.5 5.0 1.9 −1.9
	60	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.4 0.9 5.9 5.8 4.0 1.3 −2.7
	90	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−0.7 0.6 4.7 4.3 3.0 0.2 −3.9

【0065】　　＊　＊【表１３】

表１３　Ａ／Ｅの再生出力

上層／下層	主配向方向（°）	磁束(Mx)	再生出力(dB)
Ａ／Ｅ	30	0.005 0.010 0.050 0.100 0.200 0.300 0.400	−7.7 −4.9 −2.0 1.0 0.8 −2.9 −5.1

【0066】　　【表１４】

41　　42

表１４　（主配向方向・・・３０℃）

上層の厚み（μm）	中間層の厚み（μm）	下層の厚み（μm）	塗布性の評価	再生出力（dB）
0.3	0.05	2.0	×	−0.4
	0.10		○	3.4
	0.30		○	0.2
	0.50		○	7.5
	0.80		○	7.9
	0.85		○	7.9
0.03	0.3	2.0	△	−4.1
0.05			○	0.4
0.10			○	5.8
0.50			○	5.6
0.70			○	2.9
0.75			○	−0.2
0.3	0.3	0.30	○	−2.0
		0.50	○	1.0
		1.00	○	3.9
		2.00	○	6.2
		3.00	○	7.8
		3.50	○	7.9
		4.00	○	8.0

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の磁気記録媒体を製造する為の塗布装置の一実施態様を示す概略図である。

【図２】図１に示す塗布装置の要部拡大図である。

【図３】本発明の磁気記録媒体を製造する為の製造設備の一実施態様を示す概略図である。

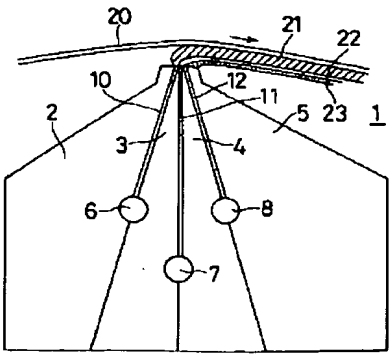
【図４】本発明の磁気記録媒体の製造途中における拡大断面図である。

【図５】本発明の磁気記録媒体の拡大断面図である。

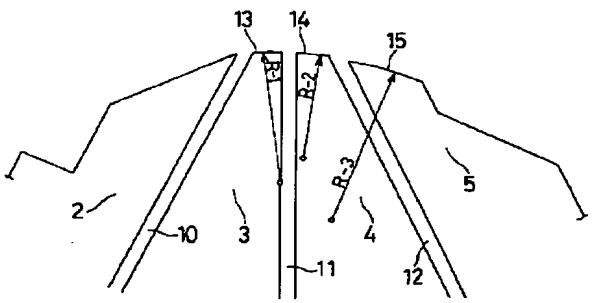
【符号の説明】

1　塗布装置
6　下層用のポケット
7　中間層用のポケット
8　上層用のポケット
＊１０　下層用のスリット
１１　中間層用のスリット
１２　上層用のスリット
１７ａ，１７ｂ　磁石
１８　乾燥装置
２０　支持体
２１　下層
２２　中間層
２３　上層
２５　磁性粒子
２６　無機粒子
３０　磁気記録媒体の製造装置
３２　巻き取りロール
＊３９　巻き取りロール

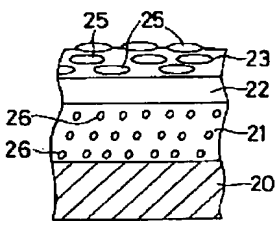
【図１】



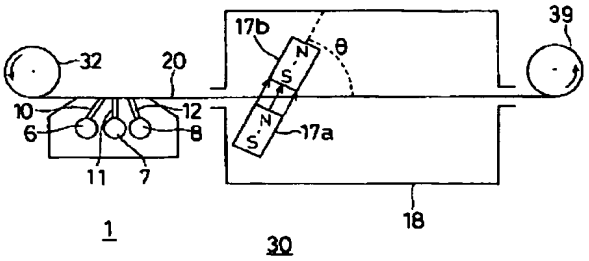
【図２】



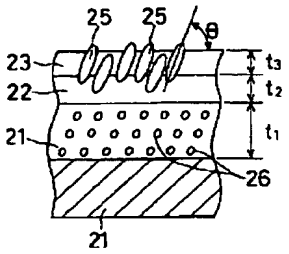
【図４】



【図３】


32
20
17b
N
S
θ
39
10
12
6
8
11
7
N
S
17a
18
1
30

【図５】


25
25
θ
23
22
21
t3
t2
t1
26
21